ELEKTRONENREICHE KONJUGIERTE VERBINDUNGEN

von

Dieter Wilhelm

aus Bamberg

Diss. Erlangen

1984 № 399

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546221_0007

ELEKTRONENREICHE KONJUGIERTE VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Dieter Wilhelm
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 8. 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter: Professor Dr. P.v.R. Schleyer
Zweitberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Für Elfi

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1982 bis März 1984 am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P.v.R. Schleyer danke ich für die mir gewährte Unterstützung. Sein Interesse, seine Kritik und seine Anregungen haben das Entstehen dieser Arbeit maßgeblich gefördert.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. T. Clark, K. Schötz, R. Hacker, D. Brendel, G. Spitznagel und E. Kaufmann für ihre Hilfe und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Zwei Forschungsaufenthalte bei Prof. Dr. A.G. Davies am University College London ermöglichten die Durchführung der ESR-Untersuchungen. Ihm und allen seinen Mitarbeitern, besonders Dr. J.L. Courtneidge, danke ich für ihre Unterstützung und Freundschaft.

Den Herren Dr. H. Dietrich (MPI Berlin) und Dr. J.J. Stezowski (Universität Stuttgart) bin ich für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

A. Einleitung und Problémstellung 1

B. Die Metallierungs-Eliminierungsreaktion mit BuLi/KOtAm 8
1. Untersuchungen an Ringsystemen 8
a) Biphenylsysteme 8
b) Fulvalen 13
c) Benzocycloalkene 16
2. Das Pentalenradikalanion-Problem 19
a) Bicyclo(3.3.0)-octansysteme 19
b) Das Pentalenradikalanion 24
3. Alkyl- und Dialkylsubstituierte Benzolverbindungen 29
a) Reaktionsprodukte und Reaktionsmechanismus 29
b) ESR-Untersuchungen 42
c) MNDO-Berechnungen 46
4. Das Alkalimetallion in BuLi/KOR-Mischungen 55

C. Konjugation in doppelt geladenen Systemen: eine theoretische Untersuchung 59

D. Konjugation in Dianionen: eine experimentelle Untersuchung 71
1. Y-konjugierte Kohlenwasserstoffdianionen 71
a) Synthese und NMR-Untersuchung 71
b) Ladungsdichten 94
c) Y-Konjugation - cyclische Konjugation: ein Vergleich 97
d) Konformationsanalyse 98
e) Rotationsbarrieren 101
f) MNDO-Berechnungen 102
g) Abfangreaktionen 105
2. Heteroatomsubstituierte Y-Systeme 110
a) Dibenzylketon 110
b) Dibenzylketon-phenylimin 117

3. Linear konjugierte Dianionen 120
a) 1,4-Diphenyl-2-buten 120
b) 1,4-Diphenyl-2-butin 125

E. MNDO- und Röntgenstrukturen von monomeren Dilithiumverbindungen 129
1. 2-(α-Lithiobenzyl)-3-lithio-1,3-diphenyl-1-propen•2TMEDA 129
2. 1,3-Dilithiodibenzylketon•2TMEDA 134
3. 2-(α-Lithiobenzyl)-3-lithioinden•2TMEDA 139
4. 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-cis-2-buten•2TMEDA 142
5. 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-2-butin•2TMEDA 147
6. Pentalendilithiumsalz•2DME 153

F. Zusammenfassung und Ausblick 159

G. Experimenteller Teil 163
1. Synthese der Ausgangsmaterialien 164
2. Umsetzungen mit BuLi/KOtAm 169
3. Kristallzüchtung von Organolithiumverbindungen 172
4. NMR- und ESR-Proben 173
5. Abfangreaktionen von Lithiumverbindungen 174

H. Literaturverzeichnis 178

I. Anhang 193

A. Einleitung und Problemstellung

Metallorganische Verbindungen gehören zu den wichtigsten Zwischenstufen in der organischen Synthese.[1-8] Insbesondere Lithiumorganyle haben seit ihrer frühen Entdeckung durch Schlenk und Holtz[9] wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit große Bedeutung gewonnen. Bindungsbildung mit einer Vielzahl von Elektrophilen, nucleophile aromatische Substitution und anionotrope Umlagerungen seien hier nur als Beispiele genannt.

Eine Beschreibung dieser Metallierungsreagentien als "Anionen" oder "Polyanionen" ist jedoch nicht richtig. Dies zeigen viele Lithiumalkyle in denen das Gegenion zu einer beträchtlichen Stabilisierung führt.[10-13] Man sollte also stets von metallorganischen Verbindungen sprechen. Ist es jedoch weiterhin zulässig diese reaktiven Zwischenstufen durch einfache Formeln wie "RLi" zu beschreiben? Ab initio Berechnungen von Schleyer und Mitarbeitern[14] ergaben, daß monomere lithiumorganische Verbindungen gut die Energien der zugehörigen Anionen wiederspiegeln. Das Vorliegen monomerer, unsolvatisierter Alkyllithiumverbindungen, wie es durch die Formel "RLi" angedeutet wird, ist jedoch unter Normalbedingungen höchst unwahrscheinlich. Übliche Reaktionsbedingungen führen zu assoziierten Organolithiumverbindungen, welche in Gegenwart von Elektronendonatoren zusätzlich durch diese koordiniert sein können. Lediglich durch Reaktion von Methylradikalen mit Lithiumatomen in einer Argon-Matrix bei 15 K konnten monomere, unsolvatisierte Lithiumalkyle synthetisiert werden.[15,16] Eine Analyse der IR-Spektren lies dabei auf hohen ionischen Charakter der C-Li-Bindung schließen.

Viele Alkyllithium-Verbindungen liegen in Kohlenwasserstoffen als Hexamere oder Tetramere vor.[1,17] Bemerkenswerterweise ist ihr Assoziationsgrad über einen weiten Konzentrationsbereich hinweg konstant und sogar in sehr verdünnter Lösung noch vorhanden.[18] Diese Oligomere sind offensichtlich sehr stabil und

so war es nicht überraschend, daß die erste Röntgenstruktur einer Alkyllithiumverbindung, welche 1963 von H. Dietrich gemessen wurde (das tetramere, tetraedrische Ethyllithium Abb. 1)[19] ebenso wie das später von E. Weiss bestimmte Methyllithium[20,21] im Kristall aus tetrameren Einheiten besteht. Solche tetramere und hexamere Partikel liegen auch in der Gasphase vor und konnten in den Massenspektren von Ethyllithium,[22] t-Butyllithium[23] und Trimethylsilylmethyllithium[24] nachgewiesen werden.

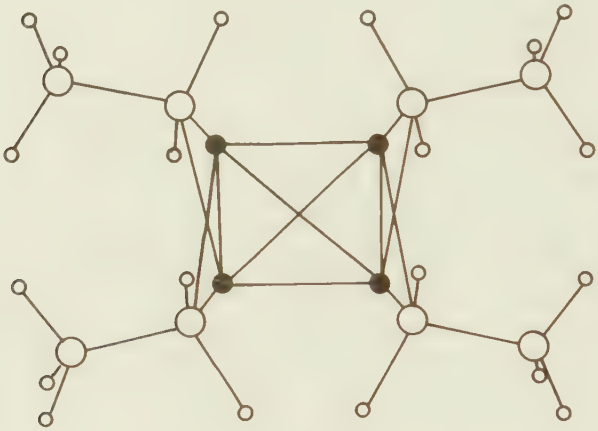
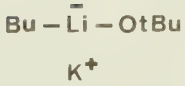


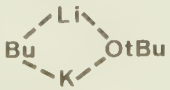
Abb. 1 Röntgenstruktur des Ethyllithium-Tetramers.[19] Die Lithiumatome bilden einen Tetraeder. Die CH_3CH_2-Gruppen sitzen über den vier Flächen.

Schon bald erkannte man, daß die Metallierungsgeschwindigkeit von Lithiumalkylen in Diethylether viel größer als in Kohlenwasserstoffen war.[25] Allgemein wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel mit Elektronendonorfähig-

keit gesteigert. Die Gründe hierfür könnten eine Depolymerisierung der Lithiumalkylkomplexe, eine Steigerung des anionischen Charakters durch Solvatation des Metalls, oder eine Stabilisierung des Übergangszustandes sein.[26] Gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet man auch in THF[27] oder bei Zugabe von Stickstoffverbindungen wie Tetramethylethylendiamin (TMEDA),[28] Tetramethylpropandiamin (TMPDA),[29,30] Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA),[31] Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA),[32-34] 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]octan (DABCO),[35-39] Trimethylamin,[40] Spartein[35] oder Chinuclidin.[40] Neben n-Butyllithium (n-BuLi) findet man eine große Reihe von Lithiumalkylen wie s-BuLi,[41] t-BuLi,[42] Lithiumdiisopropylamid (LDA),[43] oder sterisch gehinderte Reagentien wie Lithiumdicyclohexylamid[44] und ähnliche Lithiumamide[45,46] wodurch ein nucleophiler Angriff der Base verhindert werden soll. Eine "Superbase", welche allen erwähnten Metallierungsreagentien überlegen ist, erhält man bei Zugabe von Kaliumalkoxiden wie Kalium-tertiärbutylat (KOtBu) zu n-BuLi (Lochmann's Base). Während man früher vermutete, daß bei dieser Mischung reaktives Butylkalium entsteht,[47,48] dürfte nun ein 1:1 Komplex als aktive Spezies gesichert sein.[49-52] Ob es sich dabei allerdings um einen "at-Komplex"[53,54] 1 (vgl. Eaborn[55]) bzw. ein symmetrisches 2 oder unsymmetrisches 3 1:1 Addukt handelt ist noch nicht geklärt.



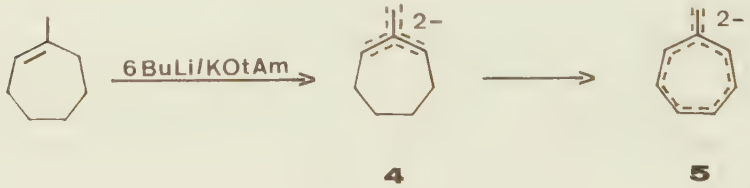
1



2

3

Diese Reagentien haben inzwischen eine große Reihe von Polymetalierungsreaktionen ermöglicht.[56-60] Besonders bewährt hat sich der Austausch von KOtBu gegen Kalium-tertiär-Amylat (KOtAm), welches in Kohlenwasserstoffen löslich ist[50,61] und somit leichter handhabbar. Diese Superbase BuLi/KOtAm ermöglicht die Synthese von Polyanionen, welche auf anderem Wege nicht synthtisiert werden können. Die damit erzeugten hochreaktiven Anionen gehen nun Reaktionen ein, welche üblicherweise nicht beobachtet werden. So erfolgt in vielen Fällen Metallhydrideliminierung, eine Reaktion, welche sonst nur bei Temperaturen zwischen 130°C und 150°C,[62] bei der Möglichkeit der Aromatisierung,[63-66] bei Spannungsabbau[67] oder in Gegenwart von Hydridakzeptoren erfolgt,[68-71] wobei oft eine hohe Regioselektivität beobachtet wird.[72-75] Das erste Dianion, welches durch eine Reihe von Metallierungs- und Metallhydrideliminierungsschritten mit BuLi/KOtAm erzeugt wurde, war das von Clark und Schleyer[76] synthetisierte Methylencycloheptatriendianion 5, welches auf anderem Weg nicht zugänglich ist.



Diese Reaktionsfolge hat sich inzwischen auch bei weiteren Substanzen wie z.B. Methylmethylencyclohexanen oder Cycloalkenen bewährt.[77,78] Neben den üblichen Abfangreaktionen von Anionen durch eine Vielzahl von Elektrophilen stellt diese Kombination mehrerer Reaktionsschritte eine neue und sehr interessante Folgereaktion von intermediär entstehenden Polyanionen wie 4 dar.

Weitere Reaktionsmöglichkeiten von Anionen oder Polyanionen sind Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen (SET), welche spontan[79] erfolgen oder durch Reagentien wie Methyliodid[80]

oder Sauerstoff[81,82] induziert werden. Neuere Arbeiten verwenden Lithiumorganyle bei der regioselektiven Alkylierung[83] oder bei der assymmetrischen Synthese.[84-86] Weitere wichtige Untersuchungen befassen sich mit regiospezifischen Zweitmetallierungen, wobei der erste Metallsubstituent die Position des Zweitangriffs dirigiert.[87] Die Pionierarbeit von Klein auf dem Gebiet der lithiumorganischen Chemie sollte an dieser Stelle ebenfalls betont werden (vgl. dazu Kap. B.3; C; D.1;).

Um das Verhalten von Lithiumverbindungen zu verstehen, ist es notwendig etwas über ihre Strukturen, ihren Aggregationsgrad und die Art ihrer Solvatation zu wissen. Neben NMR-Untersuchungen liefern hierzu vor allem Röntgenstrukturen die besten Erkenntnisse. Dabei muß man sich stets vor Augen halten, daß Lithium nicht klassischen Strukturvorstellungen folgt. Ersetzt man in einem Molekül Wasserstoff durch Lithium, so hat das fast immer eine fundamentale Änderung der Geometrie zur Folge. Lithiumverbindungen haben einen hohen Grad an ionischen Charakter was zu großen Assoziationsenergien führt und deshalb oft die Bildung von dimeren oder oligomeren Strukturen zur Folge hat (Abb. 2).

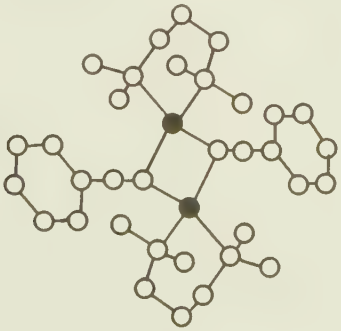


Abb. 2 Kristallstruktur von $(PhC{\equiv}CLi{\cdot}TMPDA)_2$[30] ohne H-Atome. Jedes Lithiumatom ist mit zwei Phenylethinylgruppen und einem Diamin-Chelat-Liganden verknüpft.

Lithium bevorzugt die Wechselwirkung mit mehreren Atomen gleichzeitig und sitzt deshalb häufig in überbrückenden Positionen, einem intramolekularen Äquivalent der Aggregation. Zusätzliche Liganden wie TMEDA oder Lösungsmittelmoleküle wie THF vervollständigen die Koordinationssphäre der Lithiumatome. Während die Strukturen von Monolithiumverbindungen oft durch die Bildung von Dimeren oder höherer Aggregate "gestört" sind, liegen Dilithioverbindungen meistens in monomerer Form vor, so daß in ihnen wichtige Strukturelemente besser zu erkennen sind. Die erste röntgenographisch bestimmte Struktur einer Dilithiumverbindung war das Dilithionaphthalin,[12] welches 1972 von Stucky vermessen wurde (Abb. 3). Deutlich ist hier ebenso wie im Stilbendilithiumsalz[31] (Abb. 3) die Mehrfachkoordination durch Lithium zu erkennen.

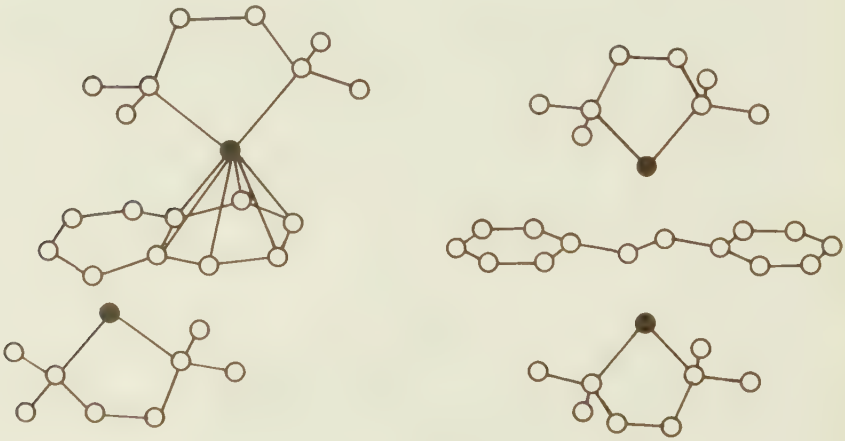


Abb. 3 Kristallstruktur von Bis[(tetramethylethylendiamin)-lithium]naphthalin (links)[12] und Bis[(tetramethyl-ethylendiamin)lithium]bibenzyl (rechts)[31]

Obwohl solche monomeren Dilithiumverbindungen wesentlich zum Verständnis von Lithiumalkylen beitragen, sind bis Mitte 1984 nur ungefähr 10 solcher Strukturen bekannt.[12,31,87-95]

Neben Röntgenstrukturuntersuchungen gewinnen vor allem theoretische Berechnungen von Organolithiumverbindungen zunehmend an Bedeutung. Sie sind dann besonders wichtig, wenn detaillierte experimentelle Information nicht leicht zugänglich oder Energiewerte erforderlich sind. Während bis jetzt nahezu nur kleine, isolierte Monomere berechnet wurden, welche jedoch bemerkenswerte Geometrien und Energien vorhersagten, gab es nur wenige Vergleiche mit experimentell ermittelten Strukturen solvatisierter Aggregate. Neuerdings können jedoch theoretisch postulierte Strukturen experimentell nachgewiesen werden und theoretische Berechnungen sind ein wichtiges Hilfsmittel bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse. Oft helfen sie zu verstehen, weshalb ähnliche Geometrien verschieden bevorzugt sind. Auch relativ große Systeme, einschließlich Solvatation, können nun mit MNDO[96] berechnet werden. Ab initio Berechnungen an Grundkörpern erwiesen sich ebenfalls als sehr bedeutsam für die Strukturen in Lösung und Festkörpern.

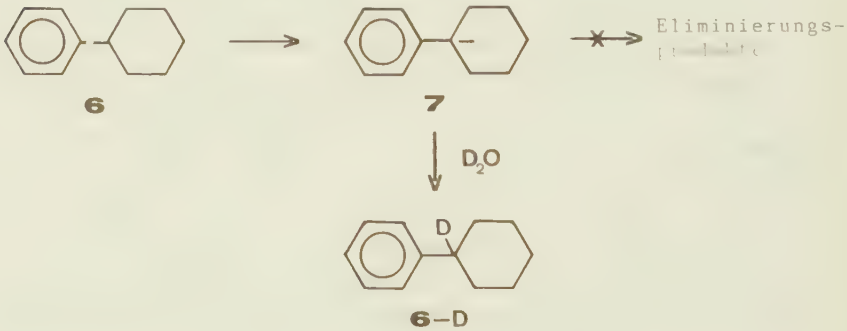
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Anwendung der "Superbase" BuLi/KOtAm an verschiedenen Systemen, z.B. Alkyl- und Dialkylsubstituierten Benzolverbindungen zu erproben. Dabei sollte neben der Erzeugung hochgeladener Spezies auch die Eignung der Metallierungs-Eliminierungsreaktion für präparative Zwecke untersucht werden. Ein weiterer Teil der Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten von Dilithiumverbindungen in Lösung, wobei vor allem die NMR-Spektroskopie als Mittel zur Strukturaufklärung zur Verfügung stand. Falls es weiterhin gelingt, Einkristalle solcher dimetallierter Lithiumorganyle zu züchten, könnten Röntgenstrukturuntersuchungen wertvolle Aussagen liefern. Theoretische Berechnungen sollten Vorhersagen über die Strukturen und das Verhalten dieser Substanzen ermöglichen oder experimentelle Ergebnisse bestätigen.

B. Die Metallierungs-Eliminierungsreaktion mit BuLi/KOtAm

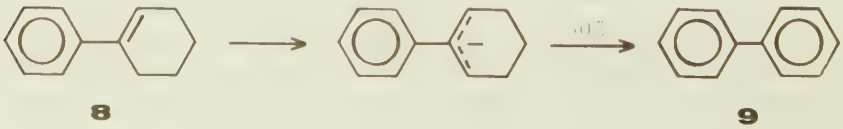
1. Untersuchungen an Ringsequenzen

a) Biphenylsysteme

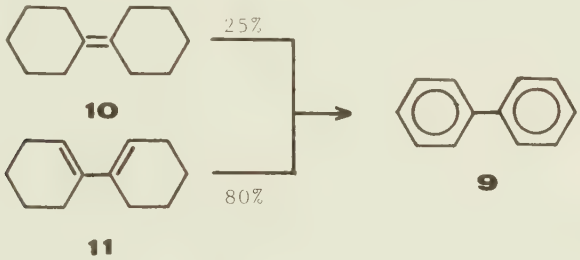
In früheren Versuchen hatte sich gezeigt, daß benzylische Monoanionen keine Metallhydrideliminierung eingehen.[77,78] In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, ob es eine nutzvolle Synthese für ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Metallierungs-Eliminierungsreaktion mit BuLi/KOtAm gibt. Dabei stellte sich heraus, daß die Wahl der Ausgangsverbindung von großer Bedeutung für die Anwendbarkeit der Reaktionsfolge ist. So ergaben Vorversuche,[77] daß z.B. Cyclohexylbenzol 6 sehr leicht zum Benzylanion 7 metalliert wird, dieses aber stabil ist und keine Eliminierung eingeht, wie die Aufarbeitung mit D_2O zeigt.



Vermeidet man die Bildung des stabilen Anions 7 indem man Cyclohexenylbenzol 8[97] einsetzt, so erhält man in 50 %-iger Ausbeute Biphenyl 9 neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung.

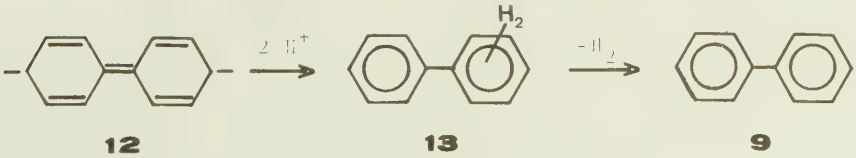


Weitere mögliche Ausgangsverbindungen, bei denen der erste Benzolring noch nicht gebildet ist, sind Biscyclohexyliden 10[98] und Bis(cyclohex-1-en-1'-yl) 11.[99,100] Während die Verbindung 10 nur in geringer Ausbeute an 9 (25%) führt, erhöhte sich diese bei der Verwendung von 11 auf 80%.



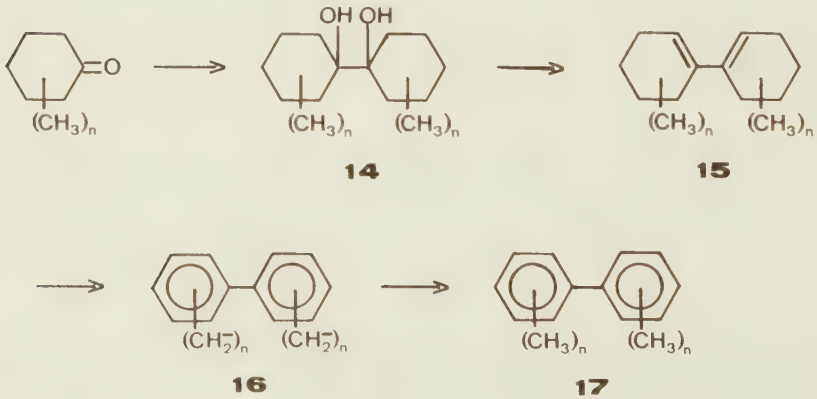
Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit der bereits früher[77,78] gefundenen Tatsache, daß nur Dianionen eine Eliminierung eingehen. Die Bildung eines Dianions ist im Falle von 7 nicht möglich, da eine Zweitmetallierung in β-Stellung erfolgen müßte, was jedoch bisher nur für Methylgruppen gefunden wurde (s. Kap. B.3). Bei den drei anderen Ausgangsverbindungen ist dies jedoch möglich, wobei sich bei 10 und 11 auch die Formation eines über zwei Ringe konjugierten Dianions ergeben kann.

In allen Versuchen, in denen Biphenyl als Reaktiosprodukt isoliert wurde, könnte auch das Dianion 12 in der Reaktionsmischung vorliegen. Die Quenchprodukte 13 würden sich jedoch inder alkalischen Lösung sofort zu Biphenyl umsetzen.



Das Dianion 12 ist bereits bekannt. Die Tatsache, daß es in der Matrix[101] beobachtet werden konnte, macht seine Anwesenheit in der hier verwendeten Reaktionsmischung möglich. Zur genauen Untersuchung sind NMR-Messungen und Abfangreaktionen mit Elektrophilen wie CH_3I oder $(CH_3)_3SiCl$ notwendig.

Da sich das Kohlenstoffgerüst der Verbindung 11 als besonders geeignet für die Aromatisierung erwies wurde es bei der Untersuchung substituierter Verbindungen verwendet. Die Diene 15 wurden dabei durch Dehydratisierung[102] der Pinakole 14 erhalten, welche wiederum leicht aus den substituierten Cyclohexanonen hervorgingen.[99] Behandelt man die Diene 15 mit einem n-fachen Überschuß an BuLi/KOtAm 24h bei Raumtemperatur und kocht anschließend 20h unter Rückfluß, so erhält man die Polyanionen 16 die nach dem Aufarbeiten mit H_2O in guter Ausbeute zu den methylierten Biphenylen 17 (Tab. 1) führen, welche sonst nur durch Kopplungsreaktionen methylierter Halogenbenzole in niederen Ausbeuten erhalten werden.[105-108]



Tab. 1 Reaktionsprodukte von 15 mit n-fachem Überschuß BuLi/KOtAm

Reaktionsprodukte 17[a)]	n	Ausbeute (%)
Biphenyl	6	80
4,4′-Dimethylbiphenyl	8	57[b)]
3,3′-Dimethylbiphenyl	8	80
2,2′-Dimethylbiphenyl	8	25[c)]
3,3′,5,5′-Tetramethylbiphenyl	10	95

a) Identifizierung der Produkte erfolgte durch NMR- und GLC-Vergleich mit Literaturdaten oder käuflichen Substanzen. Ergab die Dehydratisierung der Pinakole 14 isomere Diene 15, wurde diese Mischung direkt eingesetzt.
b) Nebenprodukt: 4-p-Toluol-1-methylcylohexan
c) Hauptprodukt: Ausgangsmaterial

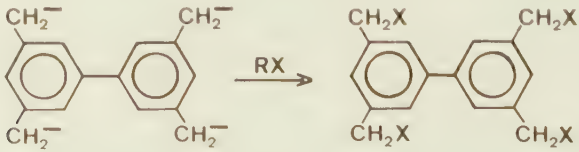
Wie Tab. 1 zeigt, begünstigen Methylgruppen in meta-Position die Eliminierung, während ortho-Methylgruppen nur zu niederen Ausbeuten führen. Die geringe Ausbeute für o,o′-Dimethylbiphenyl könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Verbindung nicht planar werden kann, da die sterische Wechselwirkung mit den ortho-Wasserstoffen des zweiten Rings jeweils zu stark ist.[111]

Überraschenderweise bildet sich das hochgeladene 3,3′,5,5′-Tetramethylbiphenyl-Tetraanion 18 in besserer Ausbeute als alle anderen Polyanionen. Dieses System wurde deshalb weiter auf seine synthetische Verwendbarkeit hin untersucht. Obwohl einige weitere Tetraanionen bekannt sind[112-119] und teilweise auch NMR-spektroskopisch untersucht, wurden sie im allgemeinen nur durch Reaktion mit D_2O identifiziert, jedoch nie als synthetische Zwischenstufen verwendet. Die hier gezeigte Synthese eines Tetraanions durch Metallierung-Eliminierung liefert zum ersten Mal tetrasubstituierte Derivate 19 in guten Ausbeuten,

so daß diese Reaktionsfolge für präparative Zwecke brauchbar ist. Das Tetraanion 18 wurde charakterisiert durch langsame Zugabe der heterogenen Reaktionsmischung zu gekühltem D_2O, wobei die tetradeuterierte Verbindung 19a in 90%-iger Ausbeute entstand, welche auch durch direkte Metallierung von 3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl mit BuLi/KOtAm erhalten werden kann.

Gibt man einen Überschuß von CH_3I bei -40°C zu der Reaktionsmischung, läßt langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt weitere 6h, so erhält man in guter Ausbeute (90%) 3,3',5,5'-Tetraethylbiphenyl 19b.[102,105-108] Reaktion mit Trimethylsilylchlorid als Abfangreagens liefert in 68%-iger Ausbeute das Tetra-trimethylsilylderivat 19c.

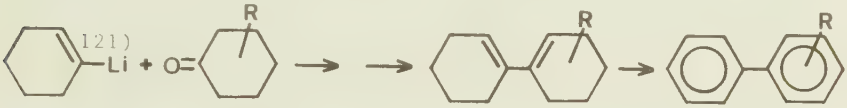
Versuche die Tetrabromverbindung 19d zu erhalten schlugen jedoch fehl. Bei Verwendung von 1,2-Dibromethan erhält man durch Protonenabstraktion Tetramethylbiphenyl. Dieses Reaktionsverhalten von 1,2-Dibromethan gegenüber reaktiven Anionen wurde auch schon in anderen Fällen beobachtet.[120] Abfangversuche mit Bromcyan oder Brom, welche als Br^+-Quellen fungieren sollten, lieferten nur Mischungen undefinierter Produkte



18 **19**

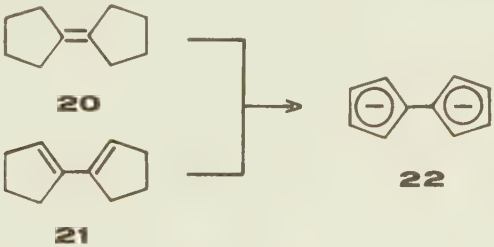
	RX	X	Ausbeute
19a	D_2O	D	90%
19b	CH_3I	CH_3	90%
19c	$(CH_3)_3SiCl$	$Si(CH_3)_3$	68%
19d	$(CH_2Br)_2$, BrCN, Br_2	Br	0%

Die aufgeführte Reaktionsfolge liefert einen synthetisch wertvollen Weg um symmetrisch methylierte oder α-substituierte Polymethylbiphenyle herzustellen. Der synthetische Nutzen läßt sich sogar noch steigern bei Verwendung dieser Reaktion zur Synthese asymmetrisch substituierter Biphenyle.



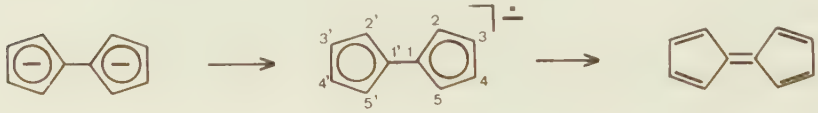
b) Fulvalen

Ausgehend von Biscyclopentyliden 20[99,100] oder Bis-(cyclo-pent-1-en-1-yl) 21[99,102] wurde versucht durch Metallierung-Eliminierung das Fulvalen-Dianion 22, welches auch als Ligand[122,123] bekannt ist, zu synthetisieren.



Behandelt man 20 und 21 jeweils mit einem 12-fachem Überschuß von BuLi/KOtAm 17h bei Raumtemperatur und kocht anschließend 7h unter Rückfluß, so zeigt das NMR-Spektrum des Rohprodukts nach dem Aufarbeiten mit H_2O Signale bei δ=3ppm und δ=6.5ppm im Verhältnis 2:3. Diese Signale sind dem Cyclopentadien in monomerer und dimerer Form ähnlich. Eine weitere Produktaufklärung durch GLC oder HPLC konnte jedoch nicht erfolgen, da bereits bei der Aufarbeitung die Polymerisation einsetzte, was auch durch Inhibitoren wie Hydrochinon nicht verhindert

werden konnte. Eine GC/MS-Analyse ergab von den 6 möglichen Aufarbeitungsprodukten mit Molekulargewicht 130 drei im Verhältnis 1:1:4 was somit einen Hinweis auf das Vorliegen von 22 ergibt. Ein eleganter Nachweis für das Dianion 22 konnte jedoch durch Ein-Elektronen-Oxidation und Nachweis des Radikalanions 23 erbracht werden. Dazu wurde unter N_2 ein Teil der Reaktionsmischung nach dem Kochen unter Rückfluß in ein ESR-Rohr gebracht und mit der zweifachen Volumenmenge trockenem, entgasten THF verdünnt. Zugabe von ein paar Tropfen HMPTA ergab eine homogene orangebraune Lösung des Dianions 22, welches keinerlei ESR-Signale zeigte. Gibt man nun mittels einer Pipette etwas Sauerstoff zu dieser Lösung, so beobachtet man zuerst eine intensive Grünfärbung, die jedoch durch weitere Oxidation tiefviolett wird und dann das in Abb. 4 gezeigte ESR-Spektrum liefert. Weitere Sauerstoffzugabe führt zu Braunfärbung und Verschwinden des ESR-Signals sowie zur Abscheidung polymerer Produkte, welche durch Reaktion des Fulvalens 24 entstehen, das nicht isoliert werden kann, da es bereits bei 0.001 molarer Konzentration in Lösung polymerisiert.[124]



22 23 24

Das Spektrum zeigt ein sauberes Quintett von Quintetts neben einigen kleineren ^{13}C-Kopplungen. Die gefundenen Hyperfeinkopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den von Davies und Mitarbeitern[82] gemessenen Werten. Ebenso sind die jeweils bestimmten g-Werte praktisch identisch (Tab. 2).

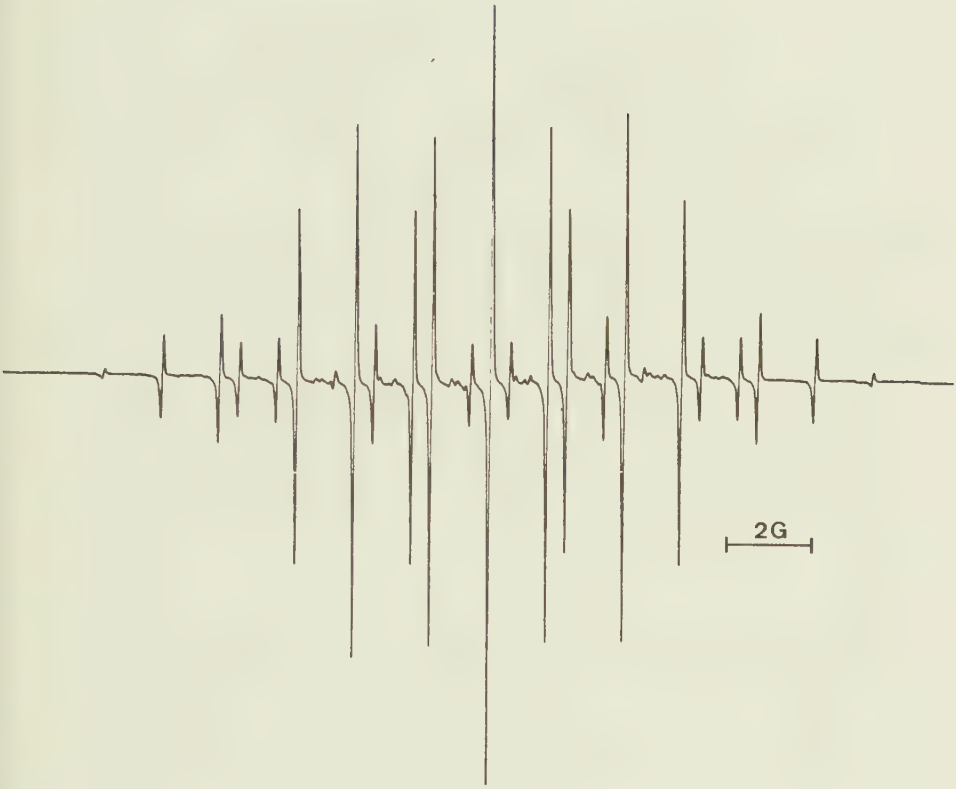


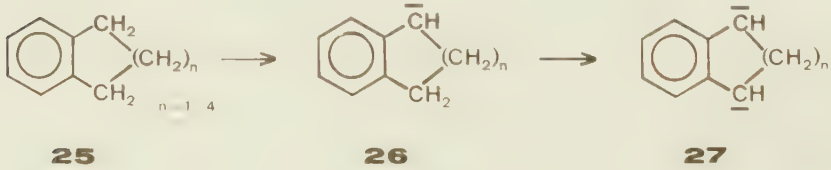
Abb. 4 ESR-Spektrum des Fulvalen-Radikal-Anions 23 in THF/HMPTA bei 20°C

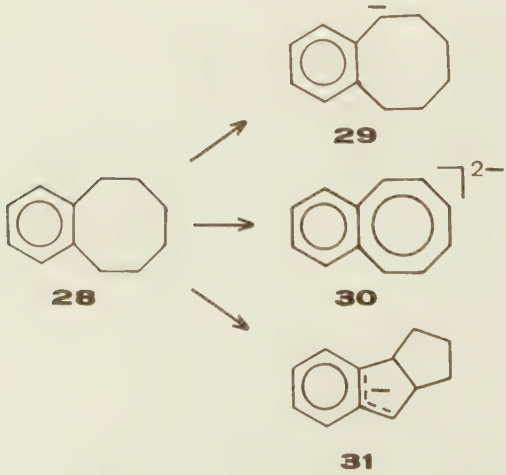
Tab. 2 Hyperfeinkopplungskonstanten und g-Werte des Fulvalen-Radikal-Anions 23

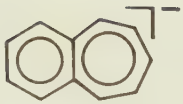
	Diese Arbeit	Zitat 82
H(2,2',5,5')	1.60	1.55
H(3,3',4,4')	3.70	3.70
g-Wert	2.0027	2.0025

c) Benzocycloalkene

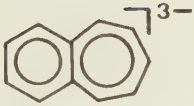
Wie bereits früher gezeigt[78] gehen eine Reihe von Cycloalkenen Eliminierungsreaktionen ein. Wie verhalten sich nun aber benzosubstituierte Verbindungen 25 dieser Art? Bleiben diese auf der Stufe der benzylischen Monoanionen 26 stehen oder führt hier die Möglichkeit einer zweiten Metallierung in benzylischer Position 27 zu eliminierten Produkten? Besonders interessant war in diesem Zusammenhang das Verhalten des Benzocyclooctans 28. Führt die Reaktion hier nur zum Monoanion 29 wie im Falle des Cyclooctens(vgl. Zit. 78) oder gibt es eliminierte Produkte 30, welche eventuell auch Ringschlußreaktionen zu 31 eingehen können? Kann ausgehend von Benzocyclohepten durch Eliminierung das antiaromatische Benzocycloheptatrienanion 32 (4nΠ-Elektronen mit n=3) oder sogar das hochgeladene Trianion 33 (4n+2 Π-Elektronen mit n=3) erhalten werden?







32

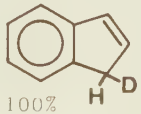
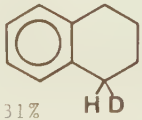
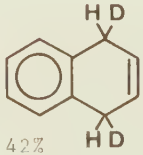
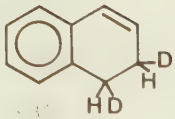
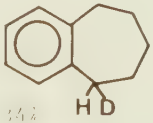
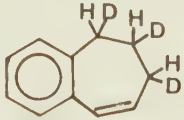
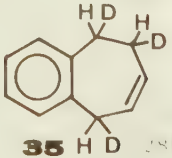
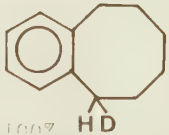


33

Um dies zu untersuchen wurden einige Benzocycloalkene mit äquimolaren Mischungen aus BuLi und KOtAm (Tab. 3) versetzt, x h bei RT gerührt und anschließend y h unter Rückfluß gekocht. Benzocyclohepten 25 (n=3) wurde durch Reduktion[125,126] von Benzosuberon erhalten. Benzocycloocten 25 (n=4) wurde durch Hydrierung von Benzocyclooctatrien, welches durch Wittigreaktion[126] von o-Phthaldicarboxaldehyd mit Tetramethylen-bis-(triphenyl-phosphonium)-dibromid synthetisiert wurde, dargestellt. Zum Nachweis der Anionen wurde die Suspension nach erfolgter Reaktion in gekühltes D_2O gegossen um eine Remetallierung und somit unspezifischen Deuteriumeinbau zu vermeiden. Die jeweils erhaltenen Produkte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Im Falle des Indans bildet sich in glatter Reaktion quantitativ das 10Π-Elektronensystem. Bei den drei anderen Verbindungen (n=2,3,4) bleibt jedoch stets ein Teil der Ausgangsverbindung auf der Stufe des Monoanions mit benzylisch metallierter Position stehen. Veränderung der Reaktionsbedingungen führt zwar in den Fällen n=2,3 zu einer leichten Variation der Produktverhältnisse, jedoch niemals zu vollständiger Eliminierung. In keinem Fall konnten nichteliminierte Produkte isoliert werden mit je einem Deuteriumatom in beiden benzylischen Positionen. Dies bestätigt wiederum frühere Versuche, wonach Monoanionen nicht eliminieren. Während sich Indan und Tetralin ähnlich wie ihre nicht benzosubstituierten Vertreter Cyclopenten und Cyclohexen verhalten,[78] führt das Benzocyclohepten zu dem hochgeladenen Trianion 33 in überraschend hoher Ausbeute. Dies konnte im Falle des Cycloheptens nicht erhalten werden. Hier scheint die Möglichkeit der Ladungsdelokalisierung zusammen

Tab. 3 Reaktionsprodukte von 25 (n=1,2,3,4) mit m-fachem Überschuß BuLi/KOtAm

Ausgangsverbindung	m	x	y	Produkte[a] und Ausbeute[b]
n=1	2	3	3	 100%
n=2	5	20	7	 31%  42% 24% 
n=3	5	20	7	 44%  **34** 38%  **35** 28% c)
n=4	8	24	18	 100%

a) Identifizierung erfolgte soweit nicht anders vermerkt durch NMR- und GLC-Vergleich

b) Die Angaben in % beziehen sich auf die Gesamtausbeute, die in allen Fällen über 90 % lag

c) Identifizierung s. Experimenteller Teil

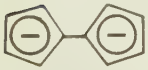
mit der "Superbase" die starke elektrostatische Abstoßung im Trianion zu überwinden. Analog zu den monocyclischen Systemen verhält sich auch das Benzocycloocten, das keine eliminierte Produkte ergibt. Das alleinige Reaktionsprodukt ist die einfach deuterierte Ausgangsverbindung.

Benzocycloalkene verhalten sich also prinzipiell wie ihre zugrunde liegenden Cycloalkene. Lediglich im Falle des Benzocycloheptens führt die nun mögliche Ladungsdelokalisierung zur Synthese des Benzocycloheptatrientrianions 33, welches zuvor noch nicht synthetisiert wurde.

2. Das Pentalenradikalanion Problem

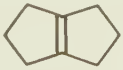
a) Bicyclo[3.3.0]octansysteme

Durch die guten Ergebnisse der Eliminierungsreaktion im Falle des Fulvalendianions 22 und seines dazugehörigen Radikalanions 23 ermutigt, wurde die Synthese eines weiteren Systems mit zwei Fünfringen, nämlich des durch eine gemeinsame Bindung verknüpften Pentalendianions 36 versucht. Das Dianion wurde von Katz[127] bereits 1962 synthetisiert, seine Zugänglichkeit ist jedoch durch schwierige und teure Vorstufen nicht einfach. Sein Radikalanion 37, ein sehr reizvolles Π-System, konnte dagegen bis heute nicht erhalten werden.


22

36

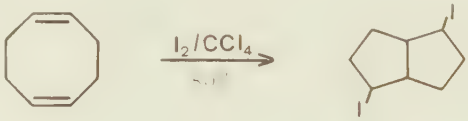
37


38

39

Als mögliche Vorstufe für eine Metallierungs-Eliminierungsfolge wurde das Bicyclo[3.3.0]oct-1-en 38 in einer mehrstufigen Synthese dargestellt.[128,129] Bei der Umsetzung mit einem Überschuß BuLi/KOtAm bildete sich nicht das erhoffte Pentalendianion 36, sondern die Aufarbeitung mit D_2O ergab nur die zweifach deuterierte Ausgangsverbindung zurück. Die Reaktion scheint

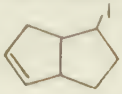
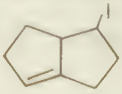
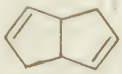
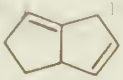
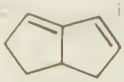
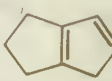
hier auf der Stufe des stabilen Y-konjugierten Dianions 39 stehen zu bleiben.[77] Um die Bildung des Dianions 39 zu vermeiden, wurde die Synthese eines Bicyclo[3.3.0]octadiens versucht, welches dann als Ausgangsverbindung für die Eliminierungsreaktion fungieren könnte. Zu diesem Zweck wurde in einer Kombination aus Addition und Ringschluß das Diiodid 40 hergestellt.[130]



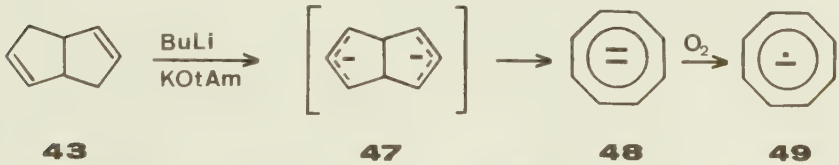
40

Die Eliminierung von zwei Molekülen HI aus 40 mittels Triethylamin gelang nicht. Heterogene Umsetzung von 40 mit KOtBu in Hexan dagegen führt in 35% Ausbeute zur Abspaltung von einem Molekül HI und in ebenfalls 35% Ausbeute zu einem Gemisch von Dienen, welche durch Abspaltung von zwei HI und Umlagerung entstanden sind. Führt man die Iodwasserstoffabspaltung dagegen homogen mit KOtAm aus, so findet man keinerlei Monoiodverbindung mehr, sondern in 81% Ausbeute ein Gemisch ais bicyclischen Dienen. Die Produkte der Eliminierungsreaktionen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4 Produkte der Eliminierungsreaktionen von 40

	 **41**	 **42**	 **43**	 **44**	 **45**	 **46**
NEt_3	keine Eliminierung					
KOtBu	12%	23%	18%	8%	9%	
KOtAm			67%	11%		3%

Behandelt man die Mischung der Tetrahydropentalene 43, 44 und 46, oder das isolierte Derivat 43 allein mit einem 4-fachen Überschuß einer 1:1 Mischung aus BuLi und KOtAm 24h bei RT und kocht anschließend 24h unter Rückfluß so erhält man einen Niederschlag der unter Argon abfiltriert werden kann. Eine Lösung in d_8-THF ergibt ein sauberes ^{1}H-NMR-Spektrum, welches nicht aus einem Triplett und einem Dublett besteht, wie es von Katz[127] für das Pentalen Dianion erhalten wurde, sondern man findet lediglich ein Signal bei δ=5.7 ppm relativ zu TMS. Zugabe von trockenem Sauerstoff zu einer solchen THF-Lösung ergibt ein ESR-Spektrum (Nonett) mit einer Kopplungskonstante von 3.20G und ^{13}C-Satelliten, welche eine Kopplung von 1.35G zeigen. Diese Daten sind charakteristisch für das Cyclooctatetraen-Dianion[134] 48 und das Radikalanion 49,[135,136] welches durch Oxidation mit Sauerstoff erzeugt wird.



Umsetzung der obigen Diene mit weniger als einem Äquivalent BuLi/KOtAm, welche lediglich die Bildung des Monoanions favorisieren sollte, ergab nach dem Aufarbeiten mit D_2O keine Cyclooctatrien-Produkte. Deshalb sollte das Dianion 47 die Ringöffnung zum Cyclooctatetraen-Dianion 48 durchzuführen.

Transannularer Ringschluß zu Bicyclo[3.3.0]octan-Systemen findet in Achtringen öfter statt. Pyrolyse von Cyclooctatetraen,[137] Umsetzung von Cyclooctadienen mit Basen,[78,138,139] oder Iod,[130] Thermolyse oder Chlorierung von Octachlorocyclooctatetraen,[140] Umlagerung von Homotropylium-Kationen[141,142] und von Cyclooctatetraen-Dikationderivaten,[143,144] alle führen zum Gerüst des Bicyclo[3.3.0]octans.

Die disrotatorische Ringöffnung von 47 zu 48 ist thermisch erlaubt, aber im Gegensatz zur gleichen Reaktion im Falle des Dikations[143,144] und anderer Systeme[130,137-142] ist die Richtung der der Reaktion nun umgekehrt. MNDO[96] Berechnungen zeigen ebenfalls das unterschiedliche Verhalten von Dianion und dem entsprechenden Dikation. Die MNDO-Strukturen für 47 und dem Dikation 50 sind in Abb. 5 gezeigt. Die berechneten Standardbildungsenthalpien (Tab. 5) ergeben, daß der Ringschluß des Cyclooctatetraen-Dikations 51 zu 50 thermoneutral ist, wogegen experimentell nur 50 als Reaktionsprodukt in methylierten Systemen beobachtet wird.[143,144] Im Falle des Dianions ist jedoch das aromatische Dianion 48 um 27.7 kcal/mol stabiler als das bicyclische Isomer 47 und somit in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnissen. Die zentrale Bindung ist im Dianion (1.609Å) ebenfalls etwas länger als im Dikation (1.590Å).

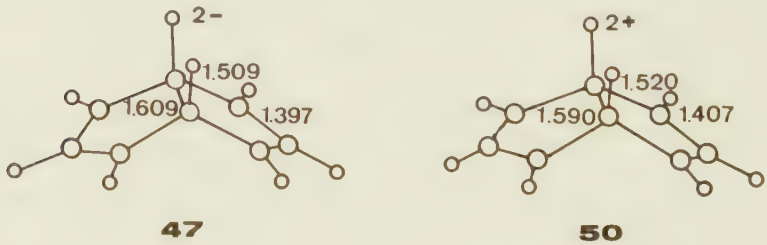
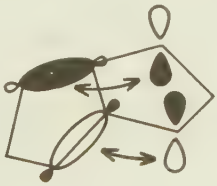


Abb. 5 MNDO-Strukturen von 47 und 50

Tab. 5 MNDO-Standardbildungsenthalpien der C_8H_8-Systeme in kcal/mol

Verbindung	Bicyclo[3.3.0]octadienyl	Cyclooctatetraen
Dikation, $^{2+}$	537.6 50	537.7 51
Neutralvbdg.	148.7 Diradikal 52	55.5 53
Dianion, $^{2-}$	148.8 47	121.1 48

Die Änderung in den relativen Stabilitäten ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Einmal bevorzugen Allylanionen CCC-Bindungswinkel von ca. 130°[145-148] was in 47 zu zusätzlicher Spannung führt und weiterhin zeigt das bicyclische Dikation 50 eine starke hyperkonjugative Stabilisierung. Diese starke Wechselwirkung zwischen dem Allylsystem und dem Kohlenstoff-Kohlenstoff sigma-Gerüst wirkt stabilisierend für das Dikation 50, aber destabilisierend für das Dianion 47.



Das Verhalten des zu 47 und 48 gehörigen Diradikals 52 bzw. 53 liegt zwischen dem Dianion und dem Dikation. Bicyclo[3.3.0]-octadien-diradikale wurden als Zwischenstufen beim Ringschluß von Cyclooctatetraen zu Dihydropentalen vorgeschlagen und bei der Ringöffnung substituierter Semibullvalene zu Cyclooctatetraenen.[149,150]

Das Bicyclo[3.3.0]octadiendianion 47 führt also nicht zum Pentalendianion 36, sondern es erfolgt Ringöffnung zum Cyclooctatetraendianion 48 und zeigt somit das umgekehrte Verhalten wie

das entsprechende Dikation 51. Das Auftreten der Zwischenstufe 47 konnte auch bei der Alkalimetallreduktion von Semibullvalen[151] mit Kalium, nicht jedoch bei der Verwendung von Lithium beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen einen unerwarteten Aspekt der Dianionenchemie achtgliedriger Ringe und öffnen einen neuen Weg zum Cyclooctatetraendianion.

b) Das Pentalenradikalanion

Da eine Eliminierungsreaktion in bicyclischen Systemen nicht zum Pentalendianion führt, mußte ein anderer Weg gefunden werden, um das Radikalanion ausgehend vom Dianion erzeugen zu können. Die Darstellung der Vorstufe 54 für das Pentalendilithiumsalz nach Katz[127] erweist sich als schwierig und teuer. Das 9Π-Pentalen-Radikalanion selbst konnte bis jetzt nicht erhalten werden.[153] Lediglich das resonanzstabilisierte Dibenzo-[154] oder das durch drei t-Butylgruppen[153] stabilisierte Derivat konnte elektrochemisch erzeugt werden. Hier wird nun eine einfache Synthese für die Pentalendilithiumverbindung 36·2Li$^+$ gezeigt und über die Darstellung des Pentalenradikalanions 37 und sein ESR-Spektrum berichtet.

Pyrolisiert man Cyclooctatetraen[154a] bei 530°C[155] erhält man in einem einzigen Schritt die Verbindung 54 in etwa 30% Ausbeute. Weitere Produkte dieser Reaktion sind Styrol, Benzol, Ethylen und nicht umgesetztes Cyclooctatetraen. Gibt man zu einer Hexanlösung dieses Pyrolysats TMEDA und BuLi im Überschuß, so erweist sich das Dilithiumsalz des Pentalendianions 36 als das einzige in Hexan unlösliche Metallierungsprodukt. Eine Lösung des Niederschlags in d_8-THF zeigt das bereits von Katz[127] beschriebene NMR-Spektrum. Zusätzlich findet man jedoch noch Signale von zwei Molekülen TMEDA, welche im Kristall

zur Komplexierung der Lithiumatome benötigt werden. Diese THF-Lösung ergibt lediglich ein schwaches, sehr breites ESR-Spektrum bei Raumtemperatur. Abkühlen auf -50°C oder Zugabe von trockenem O_2 ergibt keine verbesserten ESR-Signale. Bestrahlt man aber eine Lösung bei Raumtemperatur oder bei -48°C, so erhält man das in Abb. 6a gezeigte Spektrum, welches dem Pentalenradikalanion mit einer zusätzlichen Lithiumkopplung zugeordnet werden kann. Das Spektrum besteht bei -48°C aus einem Quintett mit einer Kopplungskonstanten von 7.80G, einem Triplett mit 0.90G und einer Metallkopplungskonstante von 0.17G. Der g-Faktor beträgt 2.00267. Abschalten des Lichtes führt zu einem Verschwinden des Signals innerhalb weniger Sekunden. Das Spektrum bei Raumtemperatur zeigt eine vergrößerte Metallkopplungskonstante (0.27G) die sich bei Zugabe von trockenem TMEDA wie erwartet[156] verdoppelt. Die Metallkopplung verschwindet jedoch bei Zugabe von trockenem Kronenether (12-crown-4) (Abb. 6b). Eine Zusammenstellung der Kopplungskonstanten findet sich in Tab. 6. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den aus der McLachlan-Gleichung berechneten Kopplungskonstanten, welche sich aus den HMO-Koeffizienten ergeben (vgl. Zitat 154).

Tab. 6 ESR-Daten für das Pentalenradikalanion

Lösungsmittel	°C	a(4H)	a(2H)	a(Li)	g-Faktor
THF	25	7.76G	0.95G	0.27G	2.00267
THF	-48	7.80G	0.90G	0.17G	2.00267
THF/TMEDA	17	7.90G	0.85G	0.50G	
THF/12-crown-4	22	7.73G	0.83G	---	2.00268
THF/12-crown-4	-47	7.73G	0.83G	---	2.00269
Mc Lachlan[154]		-7.37G	+1.74G		

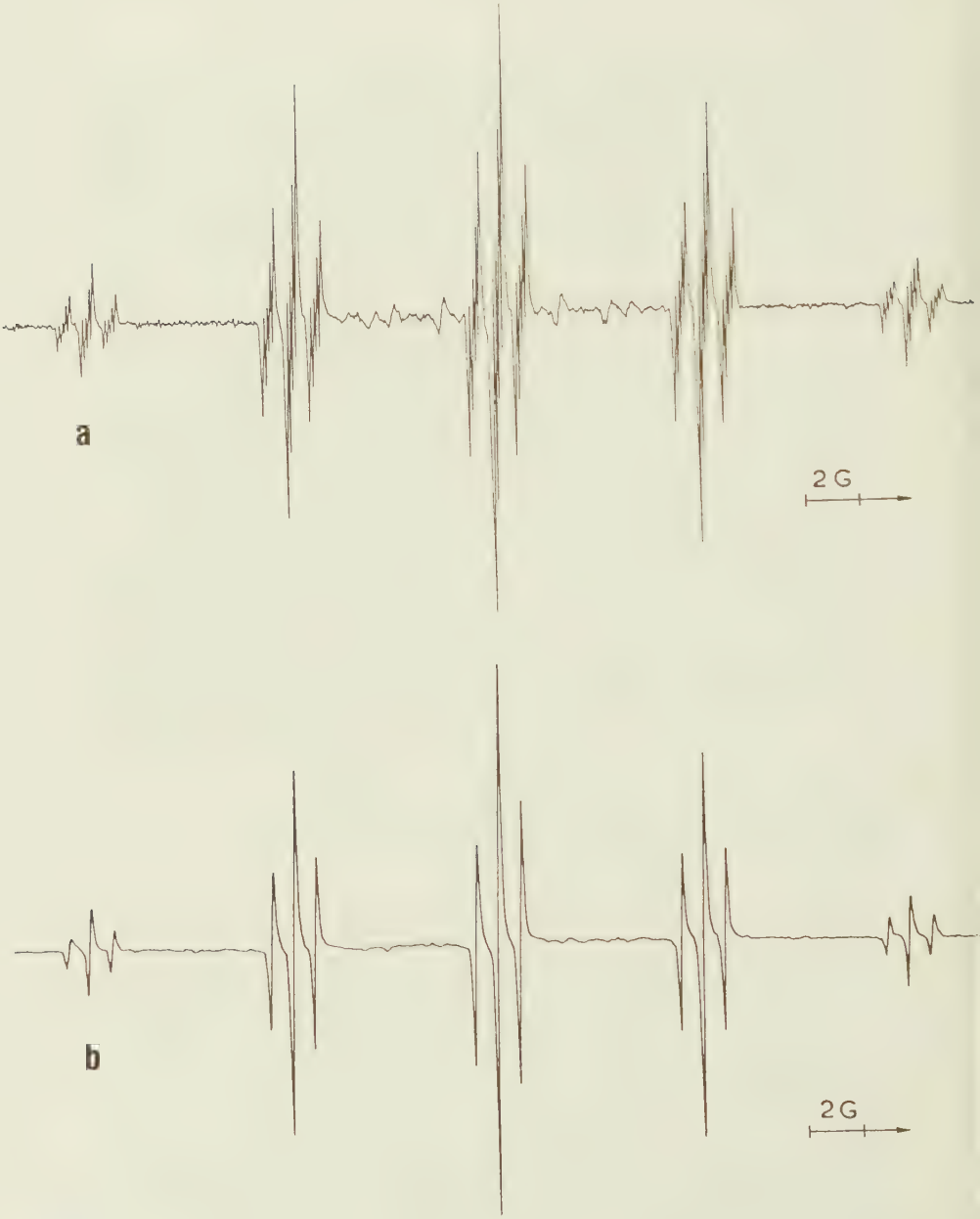
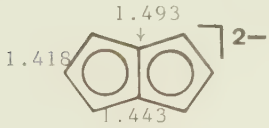
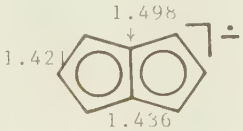


Abb. 6 ESR-Spektrum von 37•Li^+ (a) in THF bei -48°C und (b) nach Zugabe von 18-crown-4

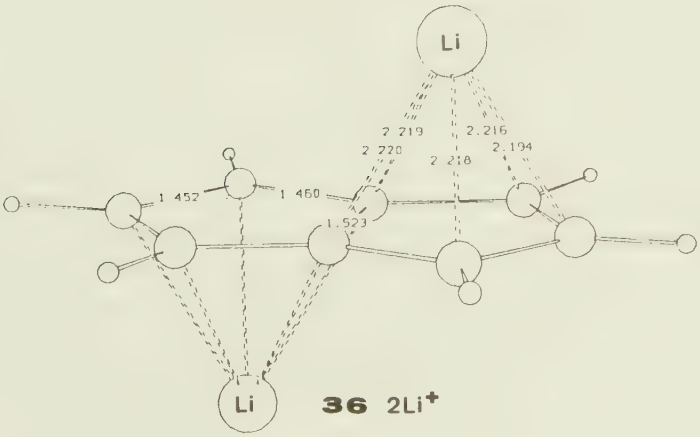
MNDO-Berechnungen für 36•2Li$^+$ ergeben eine doppelte pentahapto Struktur (Abb. 7) analog zu Röntgenstrukturen, welche für substituierte Cyclopentadienyllithiumverbindungen gefunden wurden.[157-160] Die berechnete Struktur für 37•Li$^+$ erhält man durch Entfernung eines Lithiumatoms. Weitere mögliche überbrückte Strukturen (z.B. in 1,6-Position) stellen nach MNDO keine Minima dar, sondern führen stets zur Struktur 37•Li$^+$. Äquivalenz der Wasserstoffe erfolgt dann durch eine schnelle Isomerisierung über die C_{2v} Struktur 55, welche 8.9 kcal/mol energiereicher ist. Durch Solvatation sollte diese Barriere allerdings merklich verringert werden.



36



37



36 2Li$^+$

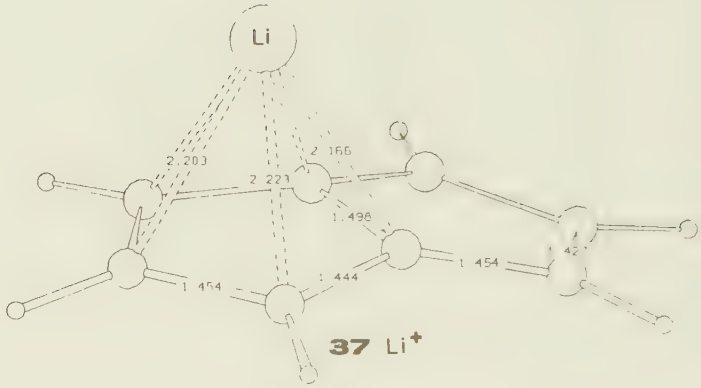


Abb. 7 MNDO-optimierte Strukturen von 36, 37 und ihrer Lithiumsalze (Bindungslängen in Å)

3. Alkyl- und Dialkylsubstituierte Benzolverbindungen

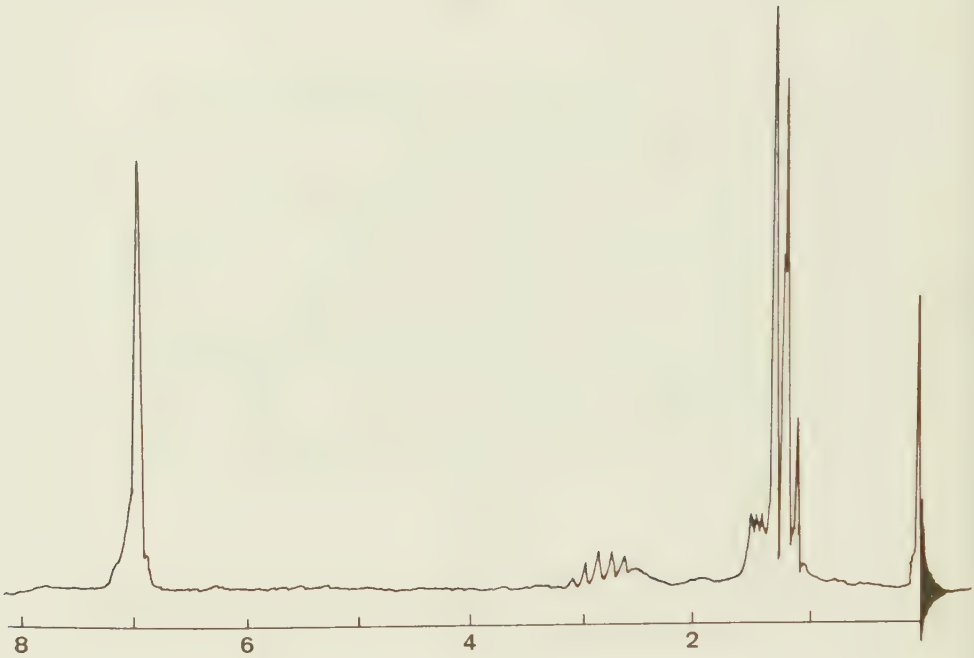
a) Produkte und Reaktionsmechanismus

Im Falle des Cyclopentyl-[77] und des Cyclohexylbenzols (vgl. B.1a) wurde gezeigt, daß eine schnelle Metallierung in benzylischen Positionen erfolgt. Die dabei entstehenden Monoanionen sind jedoch stabil und führen nicht zu eliminierten Produkten. Interessant war nun das Verhalten von Dialkylverbindungen, die prinzipiell in zwei benzylischen Positionen metalliert werden können. Die möglichen Dianionen sollten weniger stabil als obige Monoanionen sein, da nunmehr zwei negative Ladungen durch den Benzolring stabilisiert werden müssen.

Ausgehend von 1,4-Diisopropylbenzol 56 sollte durch Metallierung und nachfolgender Eliminierung das Dianion 57 entstehen und somit nach dem Aufarbeiten mit H_2O die Verbindung 58.

56 **57** **58**

Bei Zugabe der Substanz 56 zu einem 4-fachen Überschuß der Reaktionsmischung BuLi/KOtAm entstand sofort eine tiefbraune Farbe welche auf Anionenbildung hindeutete. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur begann sich ein Metallspiegel an der Gefäßwand abzuscheiden, und beim Aufarbeiten mit H_2O konnte eine tiefe Blaufärbung beobachtet werden, welche auf Radikalanionen hindeutet. Das ^{1}-H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte jedoch keine Signale im olefinischen Bereich sondern zusätzliche peaks, ähnlich der Ausgangsverbindung. Eine Analyse des



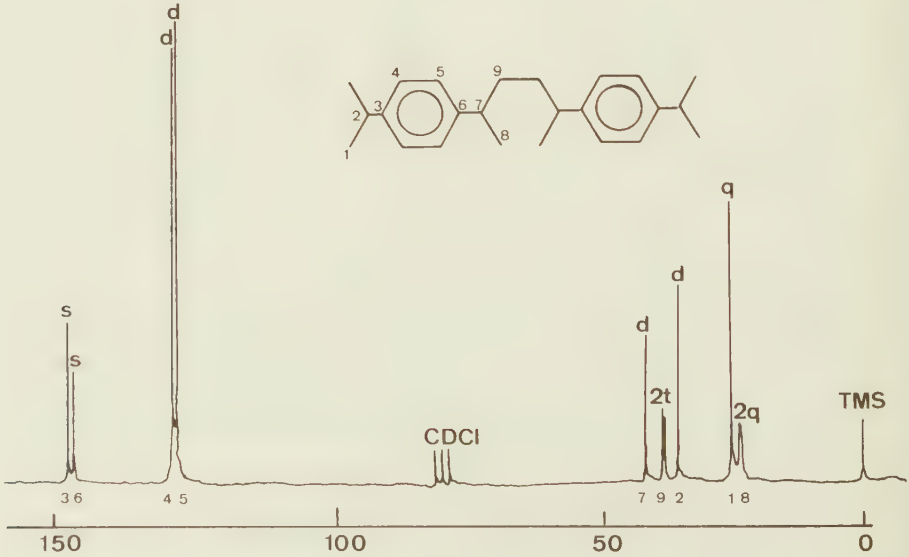


Abb. 8 ^{1}H- und ^{13}C-NMR der Verbindung 59 in $CDCl_3$

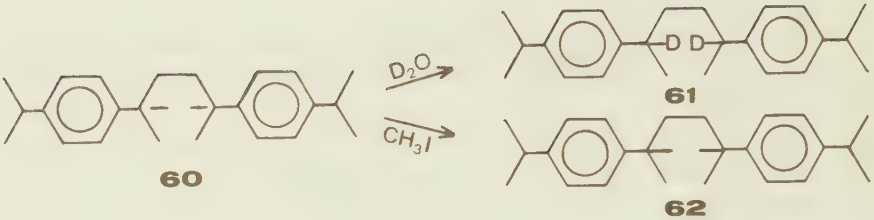
Produktgemisches ergab neben 20% Ausgangsverbindung nur noch eine Substanz, deren ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren in Abb. 8 gezeigt sind.

Das ^{1}H-NMR zeigt bei 1.15 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6 Hz, ein Dublett bei 1.25 mit ebenfalls 6 Hz Aufspaltung, ein Multiplett zwischen 1.35 und 1.45 ppm mit 4 Hz, zwei überlagerte Multipletts im Bereich 2.2 - 3.1 ppm und schließlich ein Singulett bei 7.0 ppm. Die Integration verhält sich wie 3:6:2:2:4. Da das Massenspektrum einen Molekülpeak von 322 zeigte, mußte die entstandene Verbindung aus zwei Diisopropylbenzoleinheiten bestehen. Dieses Spektrum weist darauf hin, daß es sich bei dem Hauptprodukt um Verbindung 59 handelt.

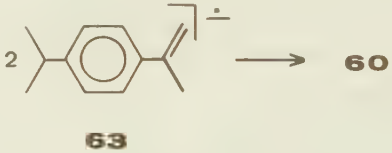
59

Insbesondere konnte das Multiplett bei 1.35 - 1.45 ppm durch die Nachbarschaft des optisch aktiven Zentrums in benzylischer Position erklärt werden. Eine weitere Bestätigung liefert das ^{13}C-NMR. Wiederum erscheinen die Methylengruppen als zwei Signale bei 36.6 und 36.2 ppm, jedoch gibt es hier zusätzlich zwei Signale für die inneren Methylengruppen bei 22.3 und 22.5 ppm, was durch das Vorliegen eines Enantiomerengemisches hervorgerufen wird.

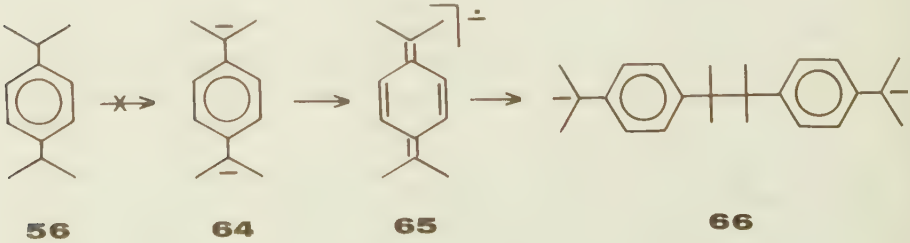
Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurden Abfangreaktionen mit D_2O und Methyliodid durchgeführt. Dabei entstanden die Produkte 61 bzw. 62, welche auf das Dianionen 60 hinweisen.



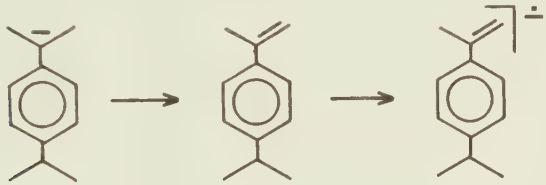
Das Dianion 60 wiederum resultiert aus der Dimerisierung des Styrolradikalanions 63, wie es bereits in der Literatur für ähnliche Verbindungen beschrieben ist.[161,162]



Durch das Entstehen der Verbindungen 61 und 62 kann ein weiterer Mechanismus zur Bildung eines Dimeren ausgeschlossen werden. Dabei könnte das Dianion 64 durch eine Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion zum chinoiden Radikalanion 65 führen, welches dann jedoch Verbindung 66 ergeben sollte. Die Identifizierung der obigen Produkte 61 und 62 schließt jedoch diesen Mechanismus aus.



Ein offensichtlicher Reaktionsweg wäre die Bildung eines Monoanions 67 und Metallhydrideliminierung in der Isopropyleinheit zu 68. Anschließende Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion, welche zu 63 führt, und die weitere Reaktion wie oben würde ebenfalls die erhaltenen Produkte erklären.



67 **68** **63**

Dieser Weg ist jedoch aus zwei Gründen nicht möglich. Benzylische Monoanionen eliminieren unter diesen Bedingungen nicht[76,77,163] und das Entstehen eines Dianions mit zweifacher Metallierung in benzylischen Positionen kann durch die Produkte ausgeschlossen werden. Weiterhin würde eine durch Eliminierung entstandene Doppelbindung, welche neutrale Styrolverbindungen ergibt, sofort zu Addition von Butyllithium aus der Reaktionsmischung führen.[87] Solche Additionsprodukte wurden jedoch nicht gefunden.

Zur Aufklärung dieser etwas ungewöhnlich erscheinenden Reaktion wurde eine Reihe alkylsubstituierter Benzole untersucht. Die Verbindungen wurden jeweils mit einem 4-fachen Überschuß an BuLi/KOtAm 24h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24h unter Rückfluß gekocht. Die dabei erhaltenen Produkte sind in Tab. 7 abgebildet.

Wie die Aufarbeitung mit D_2O zeigt sind vier verschiedene Gruppen zu unterscheiden:

a) Produkte, die durch das Abfangen von Monoanionen entstanden sind (z.B. Ethylbenzol, Isopropylbenzol)

Tab. 7 Reaktionsprodukte der Alkylbenzolverbindungen nach Aufarbeiten mit D_2O (%-Angaben relativ zur Gesamtausbeute, welche in allen Fällen ≧95% war)

Ausgangsmaterial	Monoanionprodukt	α,α'-Dimetallierungsprodukt	α,β-Dimetallierungsprodukt
a)		100%	
a)		100%	
a)		100%	
	68%		b) 32%
		74	
		65	
		40	
	50%		b) 50%
	71%	c) 29%	
	92%	c) 8%	
	25%	15%	d) 60%
	20%		d) 80%

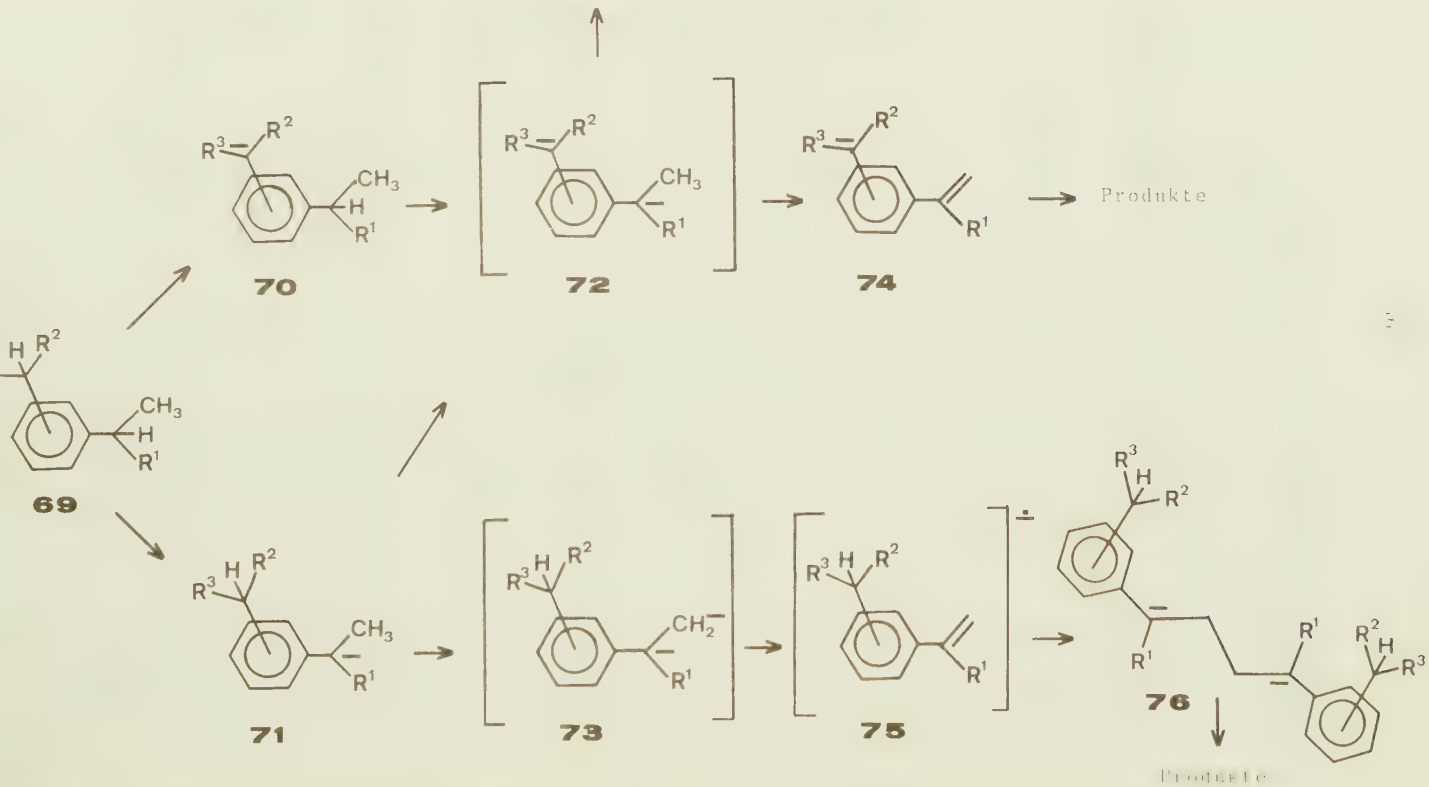
a) s.Zit. 117 b) s. Zit. 164 c) s. Zit. 165 d) vgl. Exp. Teil

b) Zweifach deuterierte Ausgangssubstanzen, welche nur metalliert wurden und später mit D_2O abgefangen (vgl. Xylole, Ethylbenzol)
c) Verbindungen mit einem oder zwei eingebauten Deuteriumatomen, die sich jedoch von der Ausgangsverbindung durch eine zusätzliche Doppelbindung unterscheiden (Diethylbenzol, Cymol usw.)
d) Dimere Ausgangsverbindungen, die zwei Deuteriumatome enthalten (z.B. Ethylbenzol, Isopropylbenzol)

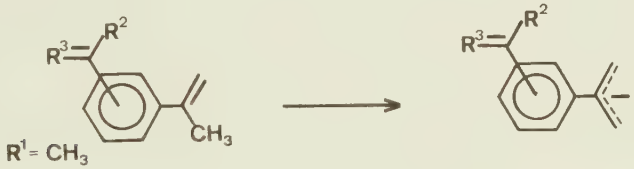
Alle Produkte können durch einen Mechanismus erklärt werden (Abb. 9). Die erste Metallierung erfolgt stets in benzylischer Position und führt zu 70 oder 71. Besteht dabei die Wahl zwischen zwei verschiedenen Alkylsubstituenten, erfolgt der Angriff an der benzylischen Gruppe, welche die wenigsten Substituenten trägt (vgl. Ethyltoluol, Cymol). Interessanterweise greift hierbei die BuLi/KOtAm-Mischung die Alkylgruppen eher an als Ringpositionen. Dies steht im Gegensatz zu BuLi/TMEDA welches z.B. in Isopropylbenzol hauptsächlich den Benzolring metalliert.[166,167] Ringmetallierte Produkte[166-174] konnten hier in keinem Fall nachgewiesen werden, obwohl BuLi/KOtAm Benzol selbst mono- (57%) und dimetalliert (ortho=0%; meta+para=14%). Nach Schlosser[52] kann mit BuLi/KOR Mischungen ebenfalls Ringmetallierung erfolgen. Anschließende Transmetallierung führt jedoch zu Produkten, wie sie im vorliegenden Fall erhalten wurden.

Eine Erklärung für dieses geänderte Reaktionsverhalten könnte durch das Gegenion der Basenmischung gegeben sein. Schlosser und Mitarbeiter vermuten Kaliumalkyle als metallierende Spezies,[47] welche aus den Ausgangssubstanzen durch Transmetallierung entstanden sind. Dies würde jedoch nicht die erhöhte Reaktivität dieser Mischung im Vergleich zu Kaliumalkylen, welche auf anderem Wege synthetisiert wurden, erklären.[48] Ein Komplex aus beiden Basen könnte ebenfalls als Begründung für diese Art der Reaktion dienen.[49,50]

Abb. 9 Reaktionsmechanismus für substituierte Benzolverbindungen mit BuLi/KOtAm



Die Zweitmetallierung kann nun auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Bei dem ersten handelt es sich wie erwartet um einen Angriff auf die zweite (α′) Benzylposition, welche zu substituierten Xyloldianionen 72 führt (z.B. Ethyltoluol und Diethylbenzol). Diese Dianionen (R^1=R^2=R^3=H) sind stabil und können teilweise direkt mit D_2O abgefangen werden. Falls jedoch diese anionischen Zentren durch zusätzliche Methylgruppen destabilisiert werden[175] (R^1=R^2=H; R^3=CH_3 oder R^1=CH_3; R^2=R^3=H oder R^1=R^2=R^3=CH_3) erfolgt Metallhydrideliminierung zu Styrolverbindungen mit anionischen Substituenten 74. Besitzt dabei R^1 α-Wasserstoffe, so wird 74 erneut metalliert und ergibt 77.



74 77

Dideuterierte Verbindungen konnten in allen Fällen nur von 72 oder 77 erhalten werden, falls es sich um Dialkylverbindungen mit wenigstens einer Methylgruppe handelte. Ringmetallierung erfolgte wie bereits erwähnt in keinem Fall. Eine weitere Möglichkeit der Dimetallierung am gleichen Kohlenstoff wie sie für Toluol in BuLi/TMEDA beobachtet wurde[176] erfolgte unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht. Diese α,α-Dimetallierung scheint auch langsamer als die α,α′-Dimetallierung zu sein, wie aus den Reaktionen von BuLi/KOtBu mit Xylol geschlossen werden kann.[117]

Die Prozentverhältnisse der Produkte in Tab. 7 können gut erklärt werden, wenn man die relativen Metallierungsgeschwindigkeiten betrachtet.[167,177] Substituierte Toluole werden zuerst an der Methylgruppe metalliert. Meta-Substituenten werden

den nun schneller zweitmetalliert als para-Alkylreste.[117,178] Substituierte para-Xyloldianionen wiederum sind weniger stabil als die meta-Isomeren und führen deshalb zu einem erhöhten Anteil an Eliminierungsprodukten.

Eine weitere Zweitmetallierung erfolgte jedoch auf eine ungewöhnliche Art. Dabei wird die Methylgruppe angegriffen, welche dem anionischen Zentrum benachbart ist. Dies führt dann zu einem substituierten Styroldianion 73, obwohl die üblichen Abfangreaktionen mit D_2O und MeI keinen Hinweis auf diese Spezies geben. Diese α,β-Dimetallierung erscheint auf den ersten Blick etwas unwahrscheinlich, wird jedoch durch MNDO-Berechnungen (vgl. 3c) unterstützt. Ebenso gibt es eine Reihe von Arbeiten[87,169-173,179] welche darauf hindeuten, daß Monolithiumverbindungen mit einem zweiten Molekül Organolithium streng stereospezifisch reagieren. Dies kann teilweise mit sterischen Effekten durch Assoziatbildung oder durch elektronische Effekte bedingt sein. Beispiele für diesen dirigierenden Effekt finden sich bei der ortho-Metallierung von o-Lithiobiphenyl,[87] 1,2-Diphenyl-1-hexenyllithium,[169] weiterhin bei der Zweitmetallierung von Benzyllithium am benzylischen Kohlenstoff[176] oder bei 1-Lithionaphthalin bzw. 9-Lithioanthracen.[174] (vgl. Abb. 10)

Elektronische Effekte, welche die Position der Zweitmetallierung bestimmen, sollten sich mit Hilfe der PMO-Methode[180] vorhersagen lassen. MNDO-Berechnungen an Monolithiumverbindungen zeigen, daß die LUMO-Koeffizienten teilweise einen verläßlichen Hinweis auf die Position der Zweitmetallierung geben.[87,174] Dieses Orbital sollte für die Reaktion mit Nucleophilen maßgebend sein.[180] West und Jones[176] betrachten diesen Reaktionsschritt als elektrophile Reaktion der Monolithiumverbindung. Weiterhin sollten diese dimetallierten Spezies doppelt überbrückte Strukturen besitzen.[87,181,182] MNDO-Berechnungen an den untersuchten Systemen (vgl. 3c) zeigen, daß ein β-Wasserstoff in 71•Li^+ stark durch C-Li-H-Überbrückung aktiviert ist.

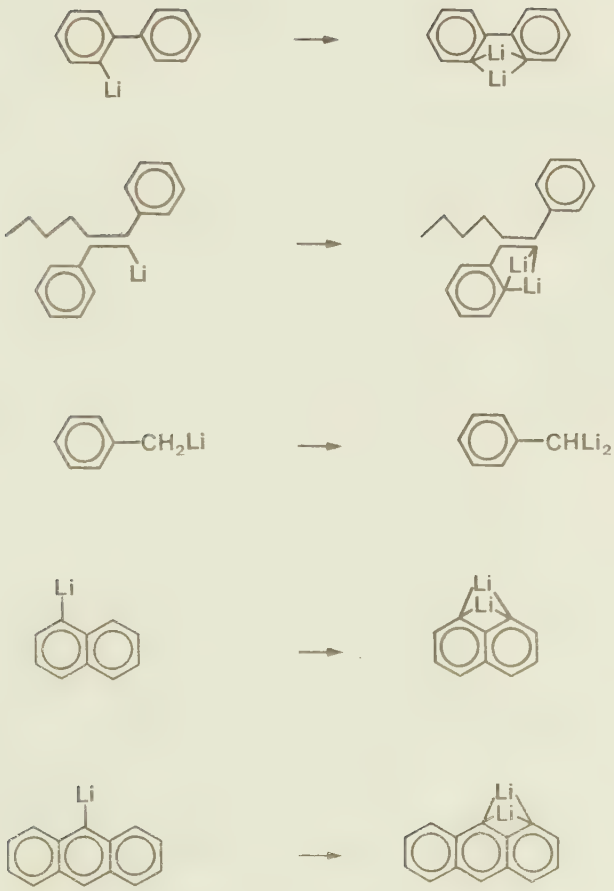
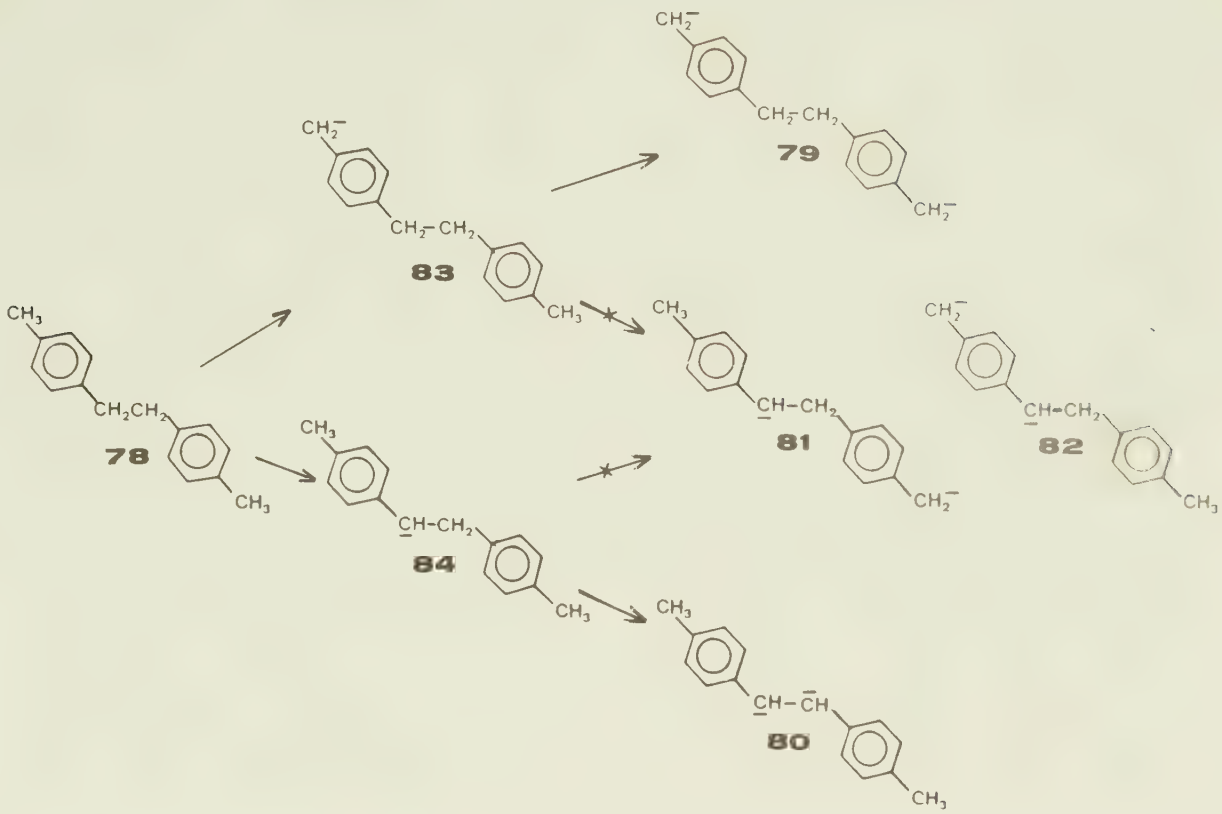


Abb. 10 Zweitmetallierungen, welche durch den Erstsubstituenten gesteuert werden

Der Schritt 73 → 75 erscheint weniger ungewöhnlich, wenn man ihn mit bereits bekannten Reaktionen vergleicht. Die Dimetallierung von Bibenzyl mit BuLi/TMEDA[31] zum Stilben-Dianion zeigt das gleiche Reaktionsverhalten, wobei natürlich die zusätzliche Stabilisierung durch die zweite Phenylgruppe diese Reaktion begünstigt. Eine kürzlich von Bates veröffentlichte Reaktion[80] läßt ebenfalls erkennen, daß die Zweitmetallierung durch den ersten Metallsubstituenten kontrolliert wird. So ergab die Reaktion von 1,2-Di-p-toluyl-ethan 78 mit BuLi/TMEDA lediglich die Produkte 79 und 80. Ein Hinweis auf unsymmetrische Dianionen 81 und 82 konnte nicht gefunden werden. Der zugehörige Mechanismus (Abb. 11) ist dabei analog zu Abb. 9. Ebenso wie dort führt die erste Metallierung zu den Monoanionen 83 und 84 wobei das primäre Anion 83 aus den bereits diskutierten Gründen bevorzugt wird. Die Zweitmetallierung von 83 erfolgt wie erwartet an der restlichen Methylgruppe und ergibt 79, welches als Hauptprodukt isoliert wird. Obwohl das Anion 84 zwei benzylische Methylgruppen besitzt erfolgt hier die Zweitmetallierung an der Methylengruppe, welche dem anionischen Zentrum benachbart ist. Dieses Reaktionsverhalten weist auf eine starke Aktivierung der vicinalen Methylenprotonen im monometallierten 84 hin. Solche Dianionen sind energetisch stark begünstigt durch intramolekulare Assoziation. Die günstige rhomboide elektrostatische Anordnung (Ionentripletts) überwiegt dabei die induktive Destabilisierung, welche man normalerweise erwartet. Kovalente Mehrzentrenbindungen können aber ebenfalls für diese geometrische Anordnung von Bedeutung sein.[182,183] (vgl. auch Kap. E)

Die Dianionen 73 sind jedoch wie bereits erwähnt nicht durch Abfangreaktionen zu beobachten sondern unterliegen einer Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion und ergeben die Styrolradikalanionen 75, welche zu Dianionen 76 dimerisieren. Der in Abb. 9 vorgeschlagene Mechanismus liefert unter Berücksichtigung der relativen Metallierungsgeschwindigkeiten eine gute Erklärung für die in Tab. 7 gezeigten Produkte. Substituierte Toluole

Abb. 11 Mechanismus der Erst- und Zweitmetallierung von 1,2-Di-p-toluylethan[80]



werden zuerst an der Methylgruppe metalliert, was zu α,α′-dimetallierten Verbindungen führt. Metasubstituierte Dialkylbenzole gehen eher eine α,α′-Dimetallierung ein als ihre para-Isomeren, so daß für letztere die α,β-Dimetallierung von größerer Bedeutung ist. Meta-diisopropylbenzol ist die einzige untersuchte Substanz welche sowohl α,α′als auch α,β-Dimetallierungsprodukte liefert.

b) ESR-Untersuchungen

Die in Abb. 9 auftretenden Radikalanionen wurden mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die heterogene BuLi/KOtAm Mischung in Hexan ungeeignet ist, um vollständig aufgelöste ESR-Spektren zu bekommen. Zugabe von trockenem THF oder HMPTA ergab homogene rote Lösungen, jedoch erwiesen sich die Radikalanionen unter diesen Bedingungen nicht stabil. Dies konnte jedoch nicht anders erwartet werden, da Styrolradikalanionen nur kurze Zeit in Lösung beständig sind.[161] Trotzdem gelang es in allen Fällen, in denen dimere Produkte entstanden, ein ESR-Spektrum der Radikalanionen zu erhalten (Abb. 12). Die Spektren sind sehr stark, was einen Hinweis auf eine hohe Radikalanion Konzentration liefert. Beim Aufarbeiten mit D_2O konnte eine intensive Violettfärbung beobachtet werden und alle Reaktionen, die zu Dimeren führten ergaben einen Metallspiegel an der Gefäßwand. Alle Reaktionsmischungen, welche Radikalanionen als Zwischenstufen enthalten sollten, ergaben ähnliche ESR-Spektren, Die jedoch in keinem Fall vollständig aufgelöst waren.

Deshalb wurde das Bibenzyl/Stilben-System untersucht, um es als Modell für die obigen Alkylbenzol/Styrol-Reaktionen zu verwenden. Das Stilbenradikalanion ist in Lösung stabil[184-187] und Bibenzyl wird analog zu Abb. 9 in α,β-Stellung metalliert. Behandelt man Bibenzyl mit zwei Äquivalenten BuLi/KOtAm drei Stunden bei Raumtemperatur und gibt dann trockenes, entgastes

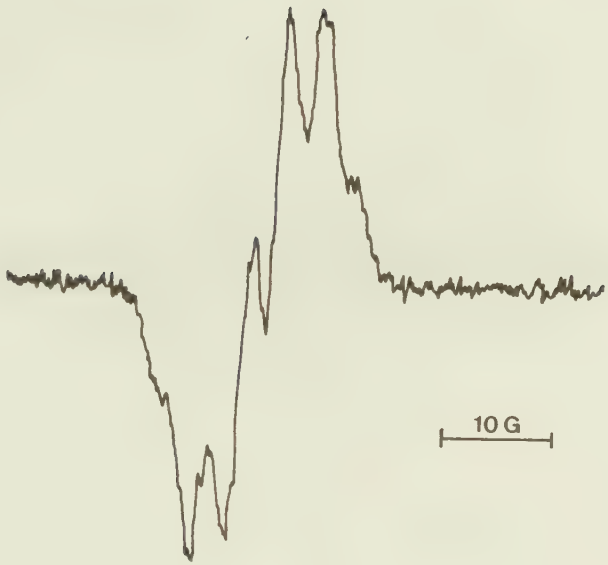


Abb. 12 ESR-Spektrum einer Mischung aus p-Diisopropylbenzol und BuLi/KOtAm in Hexan bei -50°C

THF zu dieser Mischung, so erhält man eine homogene Lösung, welche das in Abb. 13a abgebildete Spektrum liefert. Dieses Spektrum ist sogar bis +45°C stabil. Die in Abb. 13b gezeigte Simulation ergibt sich aus den in Tab. 8 angeführten Kopplungskonstanten, welche in guter Übereinstimmung mit früheren Werten sind.[185-187] Das gleiche Spektrum wurde erhalten, wenn man Kristalle des Stilbendilithiumsalzes[31] in THF löst. Dieses Redoxverhalten des Dianions wie es hier beobachtet wird, ist aber keine übliche Disproportionierung zwischen Stilben, seinem Radikalanion und dem zugehörigen Dianion[188-193] denn neutrales Stilben ist in diesem Fall nicht beteiligt. Weiterhin kann der beobachtete Metallspiegel durch eine Redoxreaktion vom Salz des Dianions zum Radikalanionen-Salz und einem neutralen Metallatom erklärt werden.

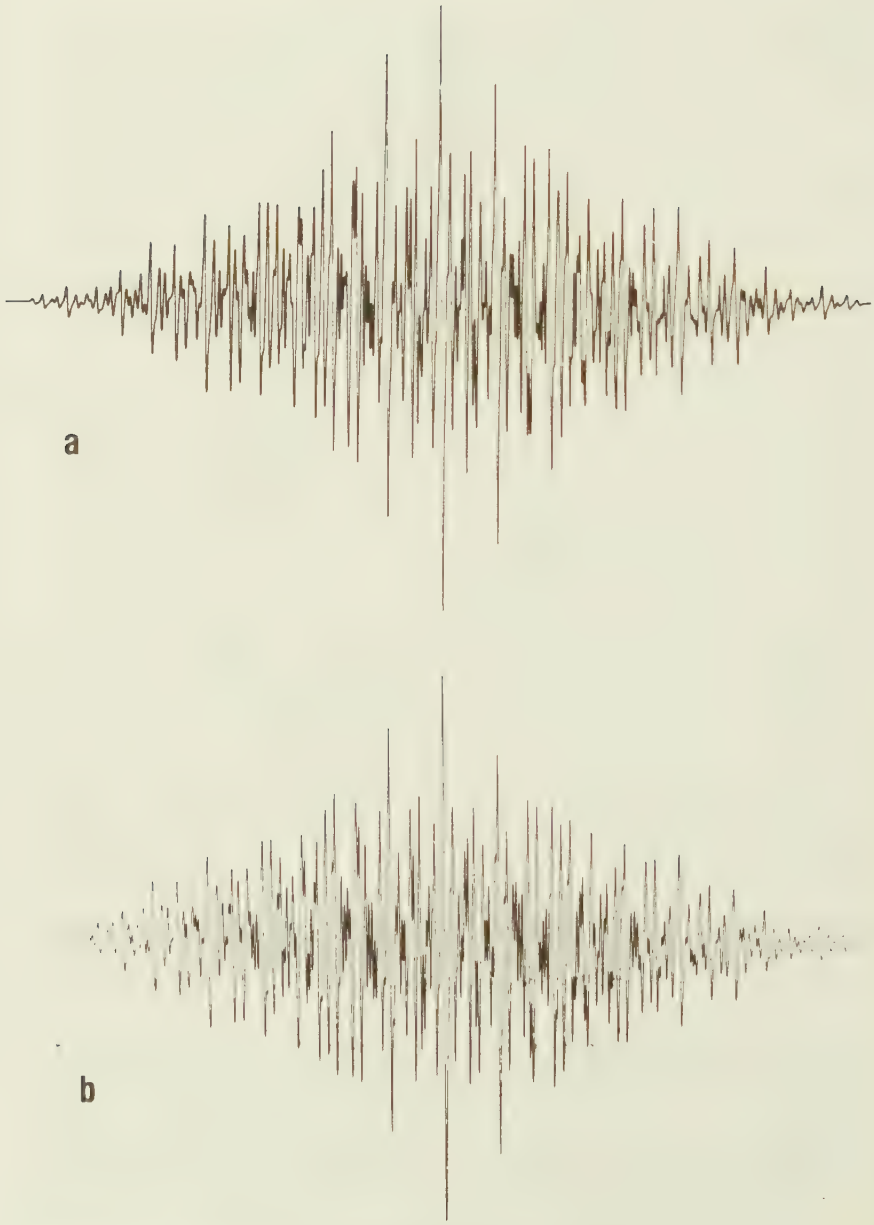
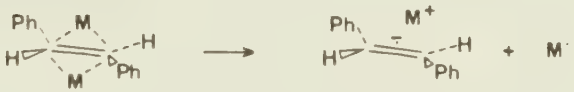


Abb. 13 ESR-Spektrum einer Mischung aus BuLi/KOtAm und Bibenzyl in Hexan/THF bei RT (a) und dessen Simulation mit den in Tab. 8 angegebenen Kopplungskonstanten (b)

Tab. 8 Kopplungskonstanten des Stilbenradikalanions in G

Wasserstoff	Diese Arbeit	Zitat 185	Zitat 187
H_α	4.52	4.32	4.51
H_o	1.94	1.90	1.94
$H_{o'}$	3.02	2.96	3.03
H_m	0.34	0.30	0.30
$H_{m'}$	0.87	0.81	0.83
H_p	3.88	3.89	4.00



Diese Reaktion kann entweder als Oxidation des Dianions oder als homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Metall-Bindung betrachtet werden.[188] Die Tatsache, daß das ESR-Spektrum selbst bei verschiedenen Temperaturen über sehr lange Zeiträume konstant ist, deutet darauf hin, daß es sich um ein Gleichgewicht zwischen Dianion und Radikalanion handelt, wie z.B. zwischen dem Cycloheptatrien-Trianion und dem dazugehörigen Radikaldianion.[188] Falls, im Gegensatz zum stabilen Stilbenradikalanion, die Radikalanionen durch schnelle Dimerisierung aus dem Gleichgewichtssystem entfernt werden, führt dies zu einer hohen Ausbeute an dimeren Produkten, wie es für die Alkylbenzole gefunden wurde.

Nicht alle Dianionen-Salze zeigen diese homolytische Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. So ergab z.B. der TMEDA-Komplex des Tribenzylidenmethan-dilithiumsalzes[194] kein ESR-Sig-

nal. Photolyse, Zugabe von Oxidationsmitteln wie O_2 bzw. $AlCl_3$ oder von Radikalquellen wie Di-t-butyl-peroxid ergaben ebenfalls keinen Hinweis auf Radikalbildung. Mögliche Radikalanionen verschwinden entweder sehr schnell, oder sie sind zu stabil um Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen einzugehen. Weniger stabile Dianionen, die nur durch Metallierung mit sehr starken Basen synthetisiert werden können, werden jedoch spontan zu den entsprechenden Radikalanionen oxidiert. Diese Reaktion ist nicht auf BuLi/KOtAm Mischungen beschränkt, sondern wird auch mit BuLi/TMEDA beobachtet. Daß dieses Verhalten öfter bei BuLi/KOtAm gefunden wird, dürfte in der besonderen Basenstärke dieser Mischung begründet sein. Hierdurch können Dianionen synthetisiert werden, welche die Vorläufer der Radikalanionen sind. Zur Unterstützung dieser Effekte obiger Reaktionen wurden semi-empirische MNDO-Berechnungen[96,195-197] an einigen Lithiumsalzen, Dianionen und Radikalanionen durchgeführt.

c) MNDO-Berechnungen

Hier wurden sowohl die thermodynamischen als kinetischen Aspekte der Zweitmetallierung untersucht. Weitere Berechnungen behandelten die Ein-Elektronen-Oxidation der Dianionensalze. Para-diisopropylbenzol wurde als Modell verwendet, da bei dieser Verbindung nur α,β-Dimetallierung beobachtet wird. Weiterhin sollte der Modellcharakter dieser Berechnungen ausdrücklich betont werden. Es wurden keine Effekte berücksichtigt, welche durch Oligomerisierung oder Komplexierung mit Alkoxiden auftreten können. Ebenso wurde ausschließlich Lithium als Gegenion verwendet, obwohl die Art des Alkalimetalls in diesen heterogenen BuLi/KOtAm Mischungen nicht gesichert ist. Trotzdem sollten diese Berechnungen einen Einblick in jene Faktoren ermöglichen, welche den Reaktionsablauf bestimmen.

Die Kinetik der Dimetallierung

Die MNDO optimierte Struktur von α-Lithio-p-diisopropylbenzol ist in Abb. 14 gezeigt. Das Lithiumatom sitzt hier in einer überbrückenden Position, ähnlich dem Alkalimetall in Benzyllithium.[10] Wie bereits früher gefunden,[174] bewirkt hierbei die Li-C-H Anordnung einen großen LUMO-Koeffizienten für das Wasserstoff s-Orbital. Dieser Wasserstoff erwies sich experimentell auch als besonders aktiv gegenüber Zweitmetallierung. Dies trifft auch für das α-Lithio-p-diisopropylbenzol zu, wobei der ortho-Wasserstoff (H^1) einen größeren LUMO-Koeffizienten (0.092) als der Methylwasserstoff (H^2,0.042) besitzt. Diese Situation ähnelt dem Benzyllithium.[174] Auch hier ergeben MNDO-Berechnungen eine Aktivierung der benzylischen und eines ortho-Wasserstoffes, während experimentell nur eine Zweitmetallierung der Benzylgruppe beobachtet wird.[176] Der Grund für diese fehlende Metallierung in ortho-Position für Benzyllithiumsysteme könnte durch sterische Effekte bedingt sein, denn diese Position ist auch thermodynamisch sehr begünstigt. Eine APS-Populations-Analyse[198] ergibt neben einer sehr schwachen ortho-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ebenfalls eine geschwächte β-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung (H^2 in Abb. 14). MNDO-Berechnungen an monomeren α-Lithio-p-

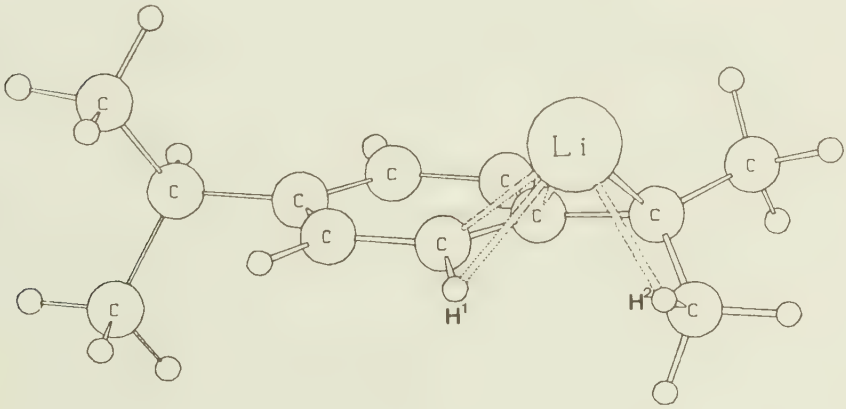


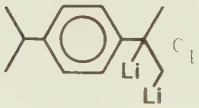
Abb. 14 MNDO-Struktur von α-Lithio-p-diisopropylbenzol 91

diisopropylbenzol ergeben somit eine kinetische Aktivierung einer β-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung gegenüber weiterer Metallierung, wie es auch experimentell gefunden wird. Darüberhinaus ist jedoch die Metallierung einer ortho-Ringposition stärker begünstigt. Diese Diskrepanz kann nun sowohl durch sterische Effekte als auch durch Aggregation der Monolithiumverbindungen in Lösung bedingt sein.[1]

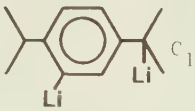
Thermodynamische Stabilität der Dilithiumverbindungen

Tab. 9 zeigt die mit MNDO berechneten Standardbildungsenthalpien von Dilithio-p-diisopropylbenzolverbindungen, welche durch Metallierung von α-Lithio-p-diisopropylbenzol erhalten werden können, ebenso eine Reihe verwandter Verbindungen. Die Berechnungen wurden für nichtsolvatisierte Moleküle ausgeführt, sollten aber trotzdem die experimentellen Stabilitäten wiedergeben. Die ringmetallierten Isomere 87 - 90 erweisen sich wieder stabiler als die α,β- und α,α'-dimetallierten Verbindungen 85 und 86. Hierbei sind die Verbindungen mit einem zweiten Lithiumatom in ortho-Position wesentlich stabiler als ihre meta-substituierten Isomeren. In beiden Fällen ist dabei das Metall in den ortho-Ringpositionen stark in Richtung des ersten Lithiumatoms gebogen was zu einer Verringerung des Bindungswinkels von 120° auf 88° in 88 bzw. 78° in 89 führt. Wiederum scheint das Bestreben, eine überbrückte Struktur einzunehmen, von großer Bedeutung zu sein. Als Folge hiervon ergibt sich eine Abwinkelung der Kohlenstoff Lithium-Bindung aus der Ebene des Benzolrings von 10° bzw. 37°. Diese Aktivierung der ortho-Positionen durch benzylisches Lithium ist in guter Übereinstimmung mit der Reaktion von BuLi/TMEDA mit Isopropylbenzol,[166] weicht jedoch von dem Reaktionsverhalten in BuLi/KOtAm Mischungen ab. Überraschenderweise ist jedoch die α,β-dilithiierte Verbindung 85 um 3.2 kcal/mol stabiler als die α,α'-Dilithioverbindung 86. Dieses Ergebnis ist besonders überraschend, wenn man die zugehörigen Dianionen 97 und 98 betrachtet. Das α-Methylstyroldianion 97, wel-

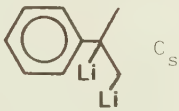
Tab. 9 MNDO-Standardbildungsenthalpien von Dilithiumverbindungen



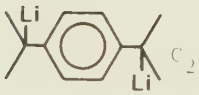
85 -18.0



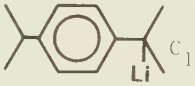
90 -21.1



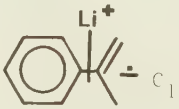
95 -4.7



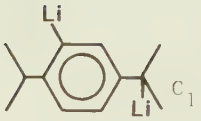
86 -14.8



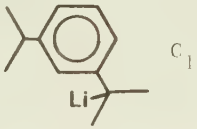
91 -11.9



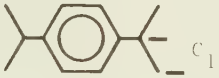
96 21.1



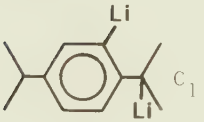
87 -19.7



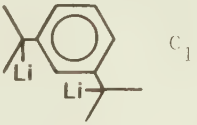
92 -8.4



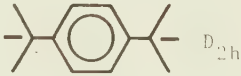
97 105.2



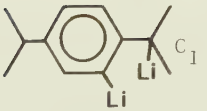
88 -26.5



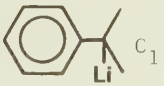
93 -12.3



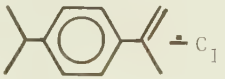
98 68.7



89 -32.5

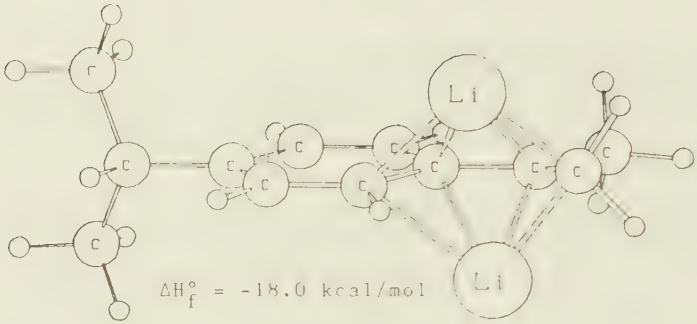


94 1.3

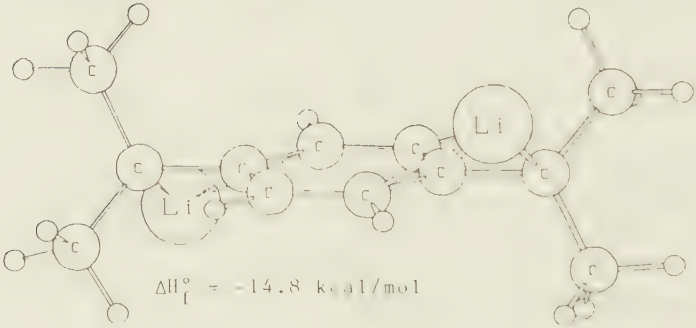


99 8.3

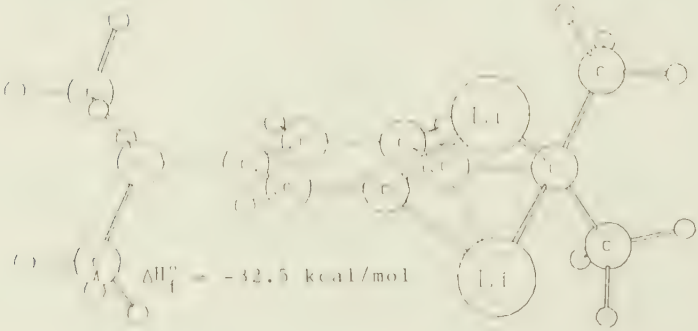
Die klassische Schreibweise verdeutlicht die Position der Metallierung. Überbrückte Strukturen vgl. Abb. 14 und 15.



85

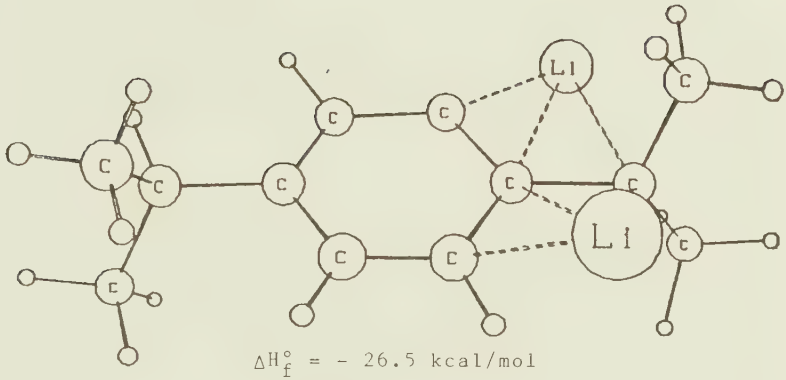


86



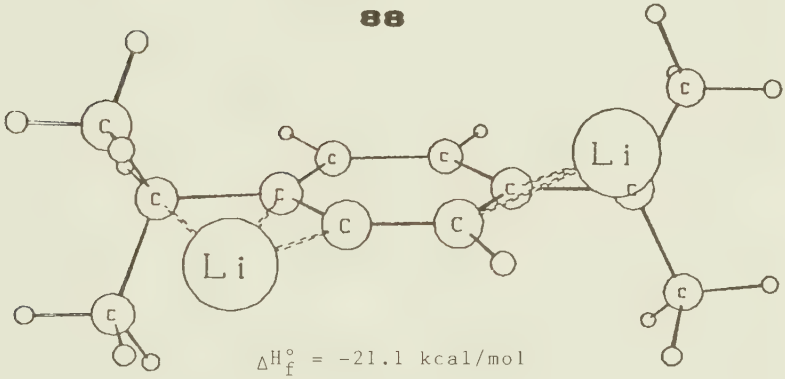
89

Abb. 15 MNDO-Strukturen der Dilithiumverbindungen 85, 86, 89, 88, 90 und 93



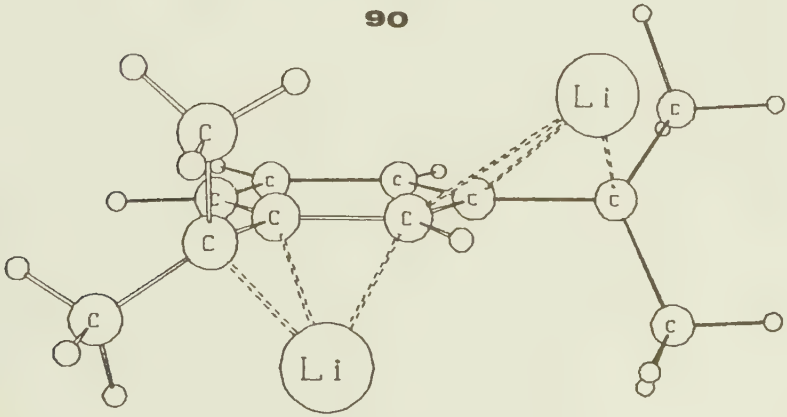
ΔH_f° = - 26.5 kcal/mol

88



ΔH_f° = -21.1 kcal/mol

90



ΔH_f° = - 12.3 kcal/mol

93

ches dem α,β-Dilithio-p-diisopropylbenzol 85 entspricht, erweist sich jetzt um 36.5 kcal/mol weniger stabil als das α,α′-Dianion 98. Die Bildung des Dilithiumsalzes verändert somit die relativen Stabilitäten der zwei Dianionen um beinahe 40 kcal/mol.

Die Bildung einer doppelt überbrückten Struktur, wie sie in Abb. 15a dargestellt ist, ist für die besondere Stabilität des α,β-Isomeren verantwortlich. Überbrückung findet man in vicinalen Atomen[199-202] wie 1,1-Dilithioethan oder Dilithioacetylen, in 1,3-Positionen[203-205] wie Dilithiopropen oder auch 1,4-Stellung[205] wie in 1,4-Dilithiobutan. Die α,α-Dilithioverbindung 86 besitzt nicht diese zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit und nimmt somit eine geometrische Anordnung wie die Lithiumatome in Benzyllithium[10] ein (Abb. 15b). Die stabilste Dilithioverbindung, das ortho-Isomer 89, ist wie in Abb. 15c gezeigt ebenfalls doppelt überbrückt. Die Struktur von 85 (Abb. 15a) besitzt nach MNDO eine senkrechte Doppelbindung. Wenngleich MNDO allgemein zu niedrige Drehungsbarrieren für konjugierte Systeme liefert sind solche Strukturen dennoch bekannt.[89,205]

Die Leichtigkeit, mit welcher die zweite α-Metallierung in m-Diisopropylbenzol stattfindet im Vergleich zur para-Verbindung, zeigt sich auch in der Energiedifferenz der Monolithioverbindungen 91 und 92, ebenso wie bei den α,α′-Dilithioverbindungen 86 und 93. Der Unterschied in den Standardbildungsenthalpien beträgt hierbei für das para-System 91 und 86 -2.9 kcal/mol im Vergleich zu -4.0 kcal/mol für die meta-Isomeren 92 und 93. Da diese beiden Systeme den sonstigen untersuchten Substanzen ähneln, ergibt sich, daß die α,α′-Dimetallierung für meta-Isomere thermodynamisch begünstigt ist wie man es auch aus der Hückel-Theorie für die Dianionen erwartet.[117,178]

Die Ein-Elektronen-Oxidation wurde am Beispiel von Isopropylbenzolderivaten untersucht, wozu die Moleküle 95, 96, 97 und 99 berechnet wurden. Das Dianion 97 wird um 97 kcal/mol durch Abgabe eines Elektrons stabiler und ergibt das Radikalanion 99. Bei der Dissoziation eines Lithiumatoms vom Dilithiumsalz 95 zum Radikalanion-Lithium-Ionenpaar 96 handelt es sich um einen endothermen Vorgang der eine Energiedifferenz von 64.2 kcal/mol aufweist, unter Berücksichtigung der Standardbildungsenthalpie des Lithiumatoms (ΔH_f(Li•)=38.4 kcal/mol). Diese berechneten Werte sind jedoch nicht sehr genau, denn MNDO überschätzt die Kohlenstoff-Lithium Bindungsstärke und die Werte für Dianionen sind nicht sehr befriedigend, wenn auch die Elektronenaffinitäten von Monoanionen zufriedenstellend wiedergegeben werden. Auch wenn man diese Mängel berücksichtigt ist das Dianion 97 vermutlich ungebunden, während die unsolvatisierte Lithiumverbindung gebunden ist, so daß der Elektronenübertragungsschritt wahrscheinlich von der Solvatation und der Art der Ionenpaare abhängt.

Die Frage nach dem Kation in BuLi/KOtAm Mischungen kann von grundlegender Bedeutung für obige Ergebnisse sein. Falls es sich bei dem Gegenion um Kalium handelt (vgl. B4), so besitzt dieses ein geringeres Bestreben eine Überbrückung einzugehen, als es für obige Lithiumverbindungen berechnet wurde. Dies kann auch der Grund für die fehlende ortho-Metallierung sein. Allgemein sollten Kaliumverbindungen dem Anion ähnlicher sein als Lithiumverbindungen, da der größere Ionenradius zu verminderter elektrostatischer Wechselwirkung führt. Die grundlegenden Effekte sollten jedoch nicht sehr von den für Lithium gefundenen Gegebenheiten abweichen.

Zusammenfassung

Die Reaktionsprodukte von Alkyl- und Dialkylbenzolverbindungen mit BuLi/KOtAm sind in Übereinstimmung mit dem in Abb. 9 gezeigten Mechanismus.

a) Verschieden substituierte Benzylkohlenstoffe werden schnell an primären (Methyl) Gruppen angegriffen, wobei die Metallierungsgeschwindigkeit mit wachsender Substitution abnimmt.

b) Die starke Basenmischung BuLi/KOtAm ermöglicht die Synthese instabiler Polyanionen (organometallische Zwischenstufen), welche unter Metallhydrideliminierung oder Ein-Elektronen-Oxidation weiterreagieren.

c) Substituierte para-Xylol-Dianionen sind weniger stabil als ihre meta-Isomeren und eliminieren deshalb schneller. Weitere Destabilisierung der Dianionen ergibt sich durch zunehmende Methylsubstitution und führt somit zu einer Begünstigung der Eliminierung oder Oxidation.

d) MNDO-Berechnungen zeigen eine kinetische und thermodynamische Aktivierung für β-Wasserstoffe in α-Lithio-alkylbenzolverbindungen, obwohl die ortho-Ringmetallierung jeweils günstiger sein sollte.

e) Im Gegensatz zu BuLi/TMEDA, welches Ringmetallierung bevorzugt, konnten solche Produkte mit BuLi/KOtAm nicht beobachtet werden.

4. Das Alkalimetall in BuLi/KOR erzeugten Anionen

Die Bedeutung des Alkalimetallions in Polyanionen, welche mit BuLi/KOR-Mischungen erzeugt werden können, wurde bereits in Kap. B 3 diskutiert. Ob es sich dabei um Lithium oder Kalium handelt ist ebenso wie die Art des Metallierungskomplexes (vgl. Kap. A) nicht entgültig gesichert. NMR-Untersuchungen von Boche[206] lassen vermuten, daß es sich bei den Gegenionen der mit 'Superbasen' erzeugten Anionen um Kalium handelt. Im Gegensatz dazu stehen Abfangreaktionen von Anionen (erzeugt durch BuLi/KOtBu) mit Aceton,[207] welche den Schluß nahelegen, daß das Gegenion der resultierenden Alkoholate Lithium ist. Dieses Ergebnis könnte jedoch auch durch Austausch von Kalium im Primäranion gegen Lithium im Abfangprodukt zustande kommen, da die Bildung einer Sauerstoff-Lithium-Bindung gegenüber einer Sauerstoff-Kalium-Bindung stark begünstigt ist.

In diesem Abschnitt wurde versucht die Gegenionen eines mit BuLi/KOtAm erzeugten Dianionradikals direkt spektroskopisch zu beobachten. Wie bereits früher gezeigt[78] führt die Reaktion von Cyclohepten mit BuLi/KOtAm unter Standardbedingungen (4-facher Überschuß, 17h RT, 7h Rückfluß) teilweise zum Cycloheptadienyldianion 100. Erneute Untersuchungen mit verschärften Reaktionsbedingungen (s.u.) ergaben, daß das Reaktionsprodukt etwas Cycloheptatrienyltrianion 101 (15%) enthält, welches für die Untersuchung der Gegenionen in diesem Medium gut geeignet ist.

100 **101** **102**

Das Trianion 101 steht im Gleichgewicht mit seinem dazugehörigen Radikaldianion 102.[188] Die ESR-Spektren der drei Radikaldianionensalze 102 $2Li^+$,[188] 102 $2Na^+$[208] und 102 $2K^+$[208] (Abb. 16)

sind bereits bekannt und zeigen unterschiedliche Metallkopplungskonstanten. Diese Kationenkopplungskonstanten können in der Mischung aus Cyclohepten und Superbase als Sonde für die Metallionen, welche mit dem Dianionradikal assoziiert sind, verwendet werden.

Deshalb wurde Cyclohepten mit einem 6-fachen Überschuß an BuLi/KOtAm 24h bei RT gerührt und anschließend 18h unter Rückfluß gekocht. Ein Teil der Reaktionsmischung wurde in einem ESR-Rohr unter N_2 auf -78°C gekühlt und mit trockenem THF versetzt. Das ESR-Spektrum dieser homogenen Lösung (Abb. 16) ist mit dem bereits früher erhaltenen 102 $2K^{+}$[208] identisch (Abb. 16) und zeigt auch keine konzentrationsabhängigen Veränderungen. Obwohl diese ESR-Messungen keinen direkten Hinweis auf das ursprünglich gebildete Trianion, sondern auf das im Gleichgewicht befindliche Dianionradikal geben, sollten Änderungen der Gegenionen durch Oxidation ohne Bedeutung sein.

Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit NMR-Messungen[206] und bestätigt Kalium als Gegenion in BuLi/KOR-Mischungen.

Wenngleich dieses Resultat die grundlegende Frake nach der Art des Metallierungskomplexes nicht beantwortet, scheint es doch gesichert zu sein, daß in BuLi/KOR-Mischungen die Kaliumsalze von Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Anionen, welche Sauerstoff enthalten, können dagegen Lithium als Gegenionen besitzen. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit einem Gleichgewicht, in dem bevorzugt Lithiomalkoholate gebildet werden:[206a]

$$\text{BuLi} + \text{KOR} \rightleftharpoons \text{BuK} + \text{LiOR}$$

Keine dieser Verbindungen stellt jedoch für sich allein die 'Superbase' dar. Die extreme Basizität ist vielmehr durch die Bildung eines 'at-Komplexes' 1[53,54] oder eines 1:1-Adduktes 2 oder 3[51,52] bedingt. Dies wird durch das Verhalten der Basen-

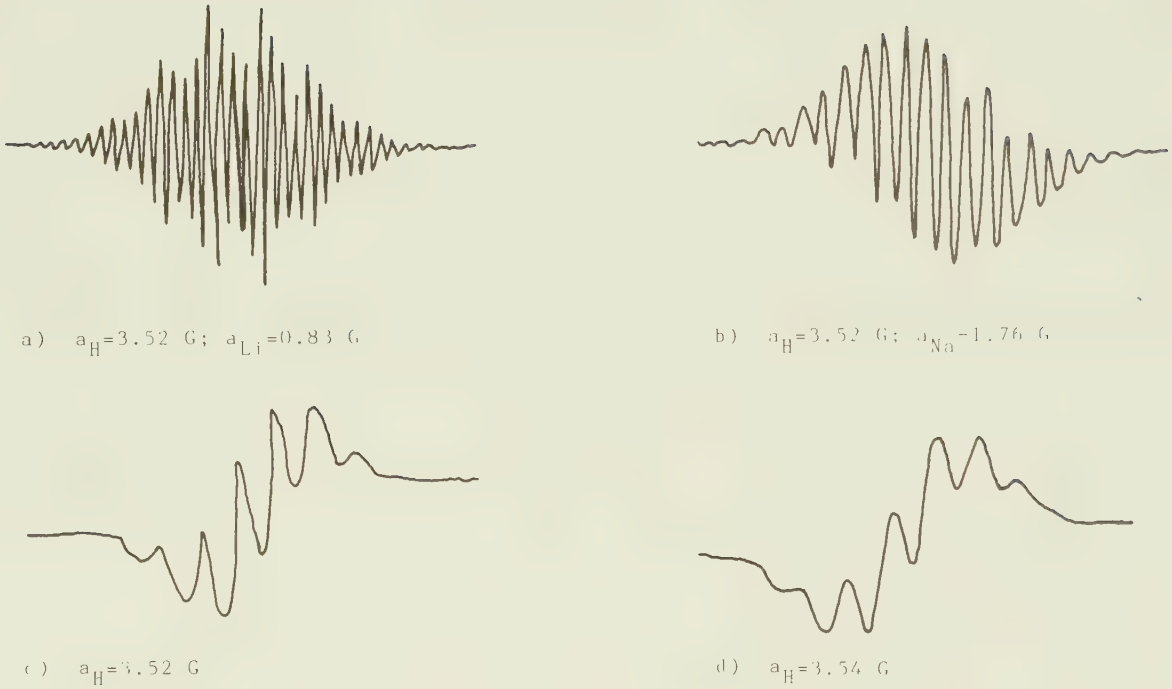


Abb. 16 ESR-Spektren von 102 $2Li^+$ (a), 102 $2Na^+$ (b), 102 $2K^+$ (c) und einer Mischung von BuLi/KOtAm und Cyclohepten unter obigen Reaktionsbedingungen (d)

mischung gegenüber THF unterstützt. Frisch zubereitete Lösungen aus BuLi/KOtAm spalten THF sofort; filtriert man jedoch die Basenmischung und wäscht den erhaltenen Niederschlag von Butylkalium[47,61] mit Pentan, läßt sich dieser ohne Probleme in THF aufnehmen.[209]

C. Konjugation in doppelt geladenen Systemen: eine theoretische Untersuchung

Von entscheidender Bedeutung für die Geschichte der organischen Chemie war das Prinzip der cyclischen Aromatizität[210,211] und die Entwicklung der Hückel-Π-Molekularorbitaltheorie.[212,213] Diese einfache Ein-Elektronen-Behandlung liefert gute Vorhersagen für die relativen Stabilitäten verschiedener Π-Systeme.[214] Trotz der Möglichkeit, genauere SCF-Berechnungen durchzuführen, wird sie weiterhin benutzt, um z.B. die Stabilisierungsenergien konjugierter Polyanionen abzuschätzen.[215] Danach sollte das Cyclobutadiendianion und -dikation im Vergleich zu linear konjugierter und Y-konjugierter Form stabilisiert sein. Das MO-Schema[214] dieser drei Π-Systeme für Dianionen (6Π-Elektronen) und Dikationen (2Π-Elektronen) ist in Abb. 17 gezeigt.

Diese Abschätzung zeigt, daß das Cyclobutadiensystem sowohl für das Dianion als auch für das Dikation mit einer Gesamtdelokalisierungsenergie von 4.0 gegenüber der linearen (Gesamtdelokalisierungsenergie 3.236) und der Y-Form (Gesamtdelokalisierungsenergie 3.462) stark favorisiert ist. Neutrale Systeme dagegen bevorzugen die lineare (4.472) gegenüber cyclischer (4.0) oder Y-Konjugation (3.462).

Diesen klaren theoretischen Aussagen entspricht jedoch nicht immer das experimentelle Verhalten. So sind Y- und linear konjugierte Dianionen, welche nach Hückeltheorie weniger stabil als ihre cyclischen Isomeren sein sollten, relativ leicht zu synthetisieren.[58] Morton *et al*[216] gelang es bereits 1950 die Dinatriumverbindung von 103 zu erhalten. Klein[217] konnte die entsprechende Dilithiumverbindung mit BuLi/TMEDA synthetisieren.

103

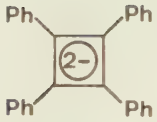
Abb. 17 MO-Schema konjugierter C_4-Verbindungen

Dies ist etwas überraschend, da 103 keinerlei Substituenten trägt, welche zur Stabilisierung beitragen. Ebenso lagern die linearen Dianionen 104 in das stabile Y-Dianion 105 um.[57]

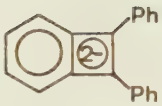
Linear konjugierte Dianionen[218,219] sind ebenfalls ausführlich in der Literatur beschrieben. Die Stammverbindung kann durch Metallierung von 2-Buten mit BuLi/KOtAm erzeugt werden.[220] Phenylgruppen als Substituenten in 1,4-Position ermöglichen es sogar die Verbindung zu kristallisieren.[221,222]

Beispiele für 'aromatische' Cyclobutadiendianionen sind dagegen selten. Der Einbau von zwei Deuteriumatomen in 106 könnte ein Hinweis auf ein Vierring-Dianion sein.[223] Wahrscheinlicher ist jedoch eine weitere Einfach-Metallierung nachdem das erste Deuteriumatom bereits eingebaut ist. Das Dianion 107 der Quadratsäure ist nur durch die Stabilisierung durch Sauerstoff erhältlich,[224] ebenfalls wie lediglich Sauerstoffsubstituenten die Synthese der Verbindung 108 ermöglichen.[225]

Vor kurzem gelang es Boche und Mitarbeitern[226] zwei reine Kohlenwasserstoffderivate des cyclischen Dianions zu synthetisieren. Die Stabilität von 109 und 110 dürfte aber auch hier eher auf einer Ladungsdelokalisierung durch die Phenylgruppen als auf der Aromatizität des Vierringdianions beruhen.

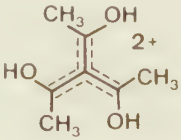


109



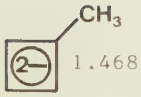
110

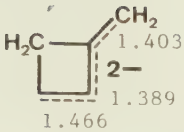
Betrachtet man nun die Dikationen, so findet man die umgekehrte Situation. Während substituierte Cyclobutadiendikationen mit Substituenten wie Methyl, Fluor, Phenyl usw. in Lösung[227] bekannt sind (möglicherweise nicht planar und mit sehr niedrigen Resonanzenergien[228,229]), konnte bisher kein Trimethylenmethandikation mit reinem Kohlenstoffgerüst nachgewiesen werden. Jedoch gelang es Schötz et al[230] kürzlich ein Sauerstoffsubstituiertes Y-Dikation 111 zu synthetisieren, obwohl auch hier die Sauerstoffatome einen großen Teil zur Stabilisierung beitragen.

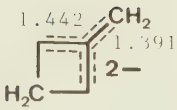


111

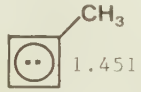
Durch diese Anomalien veranlaßt, wurden kleine Dikationen und Dianionen mit MNDO-SCF-Molekularorbitaltheorie untersucht.[96] Alle Geometrien wurden innerhalb der angegebenen Symmetriebeschränkungen vollständig optimiert. Dabei wurde jeweils das gleiche σ-Gerüst verwendet um Änderungen durch Π-Effekte beobachten zu können. Die berechneten Standardbildungsenthalpien (MNDO) ergaben dabei, daß die Hückel-Vorhersagen über die Stabilität (beruhend auf β-Werten) für kleine hochgeladene Ringsysteme nicht richtig sind. Y-Konjugation erweist sich als energetisch günstigste Alternative (Abb. 18).

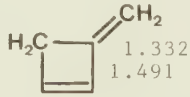


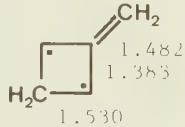




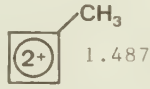
	112 C_s	**113** C_s	**114** C_{2v}
ΔH_f°	209.7	196.5	181.3
Res.En.(β)	2.000	1.618	1.732

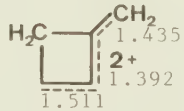


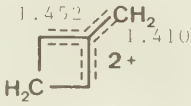




	115 C_s	**116** C_s	**117** C_{2v}
ΔH_f°	78.9	54.0	112.2
Res.En.(β)	2.000	2.236	1.732







	118 C_s	**119** C_s	**120** C_{2v}
ΔH_f°	594.8	588.4	570.7
Res.En.(β)	2.000	1.618	1.732

Abb. 18 MNDO-Standardbildungsenthalpien konjugierter Systeme in kcal/mol mit einigen wichtigen Bindungslängen in Å. 115 und 117 wurden als Singulett Diradikal berechnet.

Die neutralen Isomere 115 - 117 folgen den Vorhersagen der Hückel-Theorie; das linear konjugierte System 116 ist stabiler als die beiden antiaromatischen Isomere 115 und 117. Die doppelt geladenen aromatischen Systeme 112 und 118 sind dagegen von allen drei betrachteten Isomeren am wenigsten stabil. Sogar 113 und 119 mit linearer Konjugation sind noch stabiler, obwohl sie die jeweils niedrigsten Resonanzenergien besitzen.

Die stabilsten Systeme sind jedoch das Dianion 114 und Dikation 120, welche jeweils Y-Delokalisierung besitzen.

Der Grund für die relative Instabilität von 112 und 118 ist die Coulombabstoßung, die dann besonders stark ist, wenn die Π-Ladung an direkt miteinander verbundenen Atomen lokalisiert ist. Abb. 19 zeigt die mit MNDO erhaltenen Ladungsdichten für die drei verschiedenen Typen von Dikationen und Dianionen.

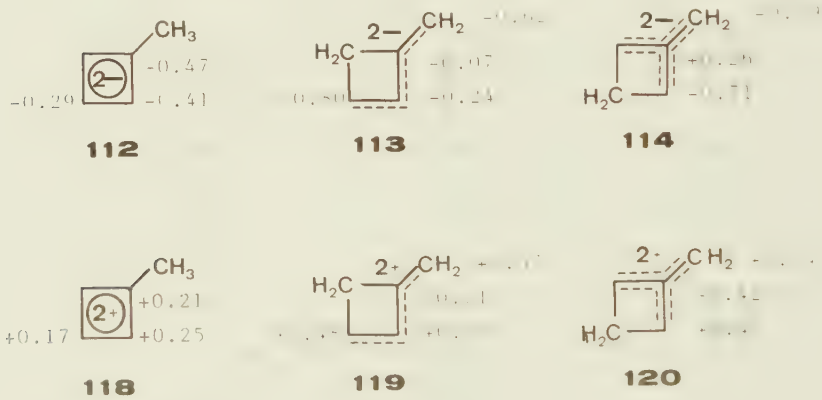


Abb. 19 MNDO-Ladungsdichten für konjugierte Dianionen und Dikationen

Alle Atome in den cyclisch konjugierten Verbindungen 112 und 118 tragen jeweils Ladungen mit gleichem Vorzeichen, d.h. die elektrostatische Abstoßung ist hier äußerst wirksam. Die linear konjugierten Isomeren 113 und 119 zeigen ein ähnliches Verhalten. Während im Dikation 119 das Vorzeichen der Ladung noch einmal wechselt, ist das beim Dianion 113 bereits nicht mehr der Fall. Weiterhin ergibt sich aus Abb. 18, daß die Konjugation in den linearen Isomeren nicht stark ausgeprägt ist. So besitzt 119 eine Bindungslänge von 1.511Å (bzw. 1.466 in 113)

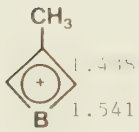
für eine formale C-C-Bindung eines Butadiendianions bzw. -Dikations. Dieser relativ große Abstand läßt darauf schließen, daß es sich nicht so sehr um ein linear konjugiertes Π-System in 113 und 119 handelt, sondern vielmehr um Allylsysteme mit einem anionischen, bzw. kationischen Substituenten. Möglicherweise verhindert hierbei die Ringspannung eine effektivere Konjugation.

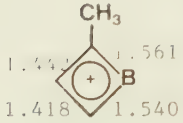
Wesentlich günstiger ist dagegen die Anordnung der elektrischen Ladung in den Y-Systemen 114 und 120. Sowohl für das Dianion als auch für das Dikation ergibt sich eine Lokalisierung der Ladung an den endständigen Atomen, wodurch die elektrostatische Abstoßung wesentlich herabgesetzt wird. Diese kleinen hochgeladenen Systeme zeigen, daß die Hückeltheorie, obwohl sie der organischen Chemie teilweise sehr gute Vorhersagen liefert, hier nicht mehr zu zuverlässigen Ergebnissen führt.

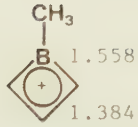
Um die Bedeutung der Coulombabstoßung in kleinen Systemen zu bestätigen wurden einige weitere Berechnungen durchgeführt. Ersetzt man jeweils eine oder zwei CH^+-Gruppen durch BH, so erhält man Verbindungen mit einer oder keiner Ladung, die zu den Dikationen 118 - 120 isoelektronisch sind. Die berechneten Isomere sind in Abb. 20 zusammen mit einigen geometrischen Paratern und ihren Standardbildungsenthalpien zusammengefaßt.

Für die drei möglichen Hückel-Isomere 121 - 123 ergeben sich nur geringe Unterschiede in den Energien. Die günstigste Anordnung mit 225.5 kcal/mol besitzt 123, wobei die Methylgruppe direkt dem Boratom benachbart ist und somit durch Hyperkonjugation stabilisiert werden kann.

Die geringe Rotationsbarriere (0.7 kcal/mol) für 125 zeigt, daß hier der Y-Konjugation keine große Bedeutung zukommt. Es handelt sich vielmehr um ein Allylkation mit einer BH_2-Gruppe in 2-Stellung. Die größeren Barrieren für 124 und 126 kommen dadurch zustande, daß ein exo-Allylkation gedreht wird. Die







121 **122** **123**

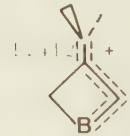
ΔH_f° 235.7 233.1 225.5

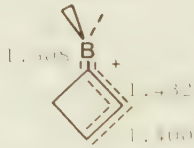
124 **125** **126**

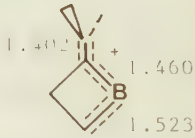
ΔH_f 246.3 249.7 254.5

127 **128** **129**

ΔH_f 232.2 249.0 241.6

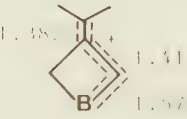






130 **131** **132** **133**

ΔH_f 229.4 248.9 244.6 275.9



134 **135** **136** **137**

ΔH_f° 250.5 243.0 255.3 252.1

Abb. 20 MNDO-Standardbildungsenthalpien für Monokationen in kcal/mol

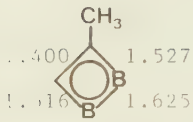
mangelnde Konjugation läßt sich auch in den relativ großen Bindungslängen von 1.590Å in 124 bzw. 1.563Å in 127 erkennen. Die stabilste Verbindung ist das Isomer 127, welches das Boratom im Vierring trägt.

Die linearen Systeme 130 - 137 verhalten sich ähnlich wie die Verbindungen 124 - 129. Auch hier ist nicht die Π-Konjugation der entscheidende Faktor für energetische Stabilität. Vielmehr findet man eine Stabilisierung, wenn die Bor-Gruppe durch Hyperkonjugation in Wechselwirkung treten kann. So ist 130 mit senkrechter CH_2-Gruppe stabiler als 134, welches normale Konjugation besitzt, ebenso wie 132 im Vergleich zu 136. Die beste lineare Verbindung 130 ist also nicht durch lineare Konjugation sondern durch Hyperkonjugation stabilisiert.

Vergleicht man die jeweils stabilste Verbindung der drei Konjugationsarten (123, 127, 130) so findet man im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffdikationen, daß die Hückelisomeren stabiler als die Y-Verbindungen und diese wiederum stabiler als linear konjugierte Systeme sind.

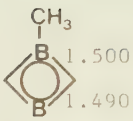
Die gleichen Effekte findet man auch in den neutralen Systemen (Abb. 21). Hyperkonjugation wie in 139 führt zu energetischer Stabilisierung. Weiterhin zeigt sich, daß eine Anordnung der Boratome in 1,3-Position (139, 140) scheinbar die Ringspannung herabsetzt und somit zu niederen Standardbildungsenthalpien führt. Das stabilste Isomer 139 mit 15.0 kcal/mol vereinigt diese beiden Faktoren.

Die Y-konjugierten Verbindungen 142 - 145 besitzen ihre stabilsten Anordnungen mit Boratomen in den Ringen und zwar in 1,3-Position wie bereits erwähnt. Die stabilste Anordnung 143 besitzt dieses Substitutionsmuster mit Boratomen an den Enden des Y-Systems, so daß es sich hier um eine Doppelbindung mit zwei Borsubstituenten handelt.



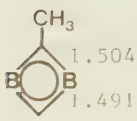
138

ΔH_f 35.6



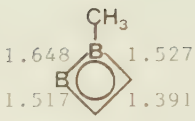
139

15.0



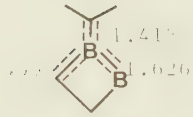
140

20.7

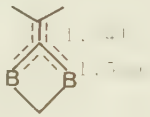


141

27.6



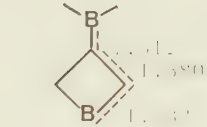
142



143

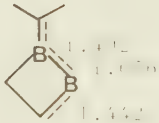
144

145



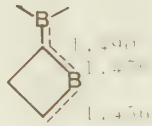
146

ΔH_f^o 35.9



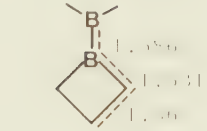
147

69.6



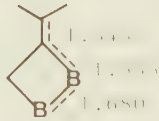
148

55.3



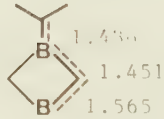
149

ΔH_f^o 37.8



150

48.5



151

46.1

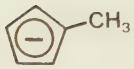
Abb. 21 MNDO-Standardbildungsenthalpien neutraler Diborverbindungen in kcal/mol. Ebenso wie in Abb. 20 ergaben die Berechnungen ohne Symmetriebeschränkungen (C_1) für die Ringsysteme planare Strukturen, wenngleich diese teilweise gewinkelt sein sollten.[229] (vgl. Anhang)

146 - 151 als Vertreter der linearen Konjugation sind dann besonders stabil, wenn die Boratome in 1,4-Stellung angeordnet sind. Bei der stabilsten Verbindung 146 mit 35.9 kcal/mol handelt es sich ebenfalls eher um eine Doppelbindung, welche durch Borgruppen substituiert ist, als um ein konjugiertes System.

Ein Vergleich der jeweils stabilsten Verbindung (139, 143, 146) zeigt, daß in den neutralen, ebenso wie in einfach geladenen Systemen die Hückelanordnung am stabilsten ist. Die hier fehlende starke elektrostatische Abstoßung führt zu den erwarteten relativen Stabilitäten.

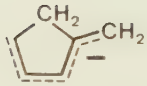
Daß kleine hochgeladene Verbindungen die Voraussetzung für die Umkehr der relativen Stabilitäten sind, ergibt sich auch aus den Berechnungen für 152 - 160 (Abb. 22). Bei den Monoanionen 152 - 154 ist die Coulombabstoßung durch nur eine Ladung reduziert. Die Dianionen 155 - 157 und die Dikationen 158 - 160 besitzen eine geringe Abstoßung, da die elektrische Ladung über die achtgliedrigen Ringe besser verteilt werden kann.

Wie die Rechnungen ergeben, zeigen also kleine doppelt geladene Ringsysteme einaußergewöhnliches Verhalten. Durch die Coulombabstoßung sind die cyclischen Hückelaromaten weniger stabil als ihre Y-konjugierten Isomeren, in denen die Ladung vor allem auf die endständigen Atome verteilt ist. Sogar die linear konjugierten Verbindungen sind energetisch noch günstiger. Es zeigt sich, daß die Gesamtenergien wichtiger als die Resonanzenergien sind. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen für Dianionen[215-217,226] jedoch nicht für Dikationen in Lösung.



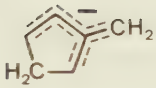
152 C_s

ΔH_f 5.4



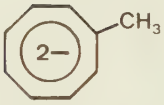
153 C_s

24.3



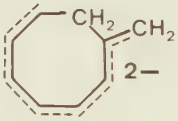
154 C_s

[illegible].5



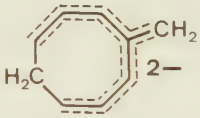
155 C_1

ΔH_f 112.[illegible]



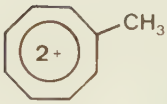
156 C_1

130.8



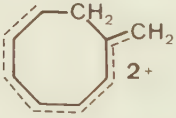
157 C_1

142.[illegible]



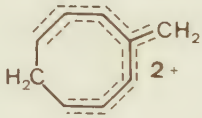
158 C_1

ΔH_f 530.1



159 C_1

537.0



160 C_1

541.3

Abb. 22 MNDO-Standardbildungsenthalpien für konjugierte Systeme in kcal/mol.

D. Konjugation in Dianionen: eine experimentelle Untersuchung

1. Y-konjugierte Kohlenwasserstoffdianionen

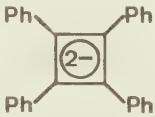
a) Synthese und NMR-Untersuchung

Wie in Kap. C beschrieben sind Y-konjugierte Dianionen in der Literatur bekannt. Das unsubstituierte Trimethylenmethandianion 103[216,217] und ein weiterer Vertreter dieser Klasse, das Benzyliden-dimethylenmethandianion 161[231] wurden bereits hergestellt. Das unsubstituierte Cyclobutadiendianion 162, ein Hückel-aromatisches System, ist dagegen noch immer unbekannt,[225,232,233] lediglich die substituierten Cyclobutadiendianionen 109 und 110 konnten von Boche et al[226,232] synthetisiert werden.

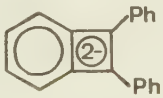
103

161

162



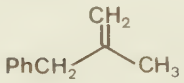
109



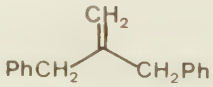
110

Um die Stabilitäten von Hückel-Vierringen mit Y-konjugierten Dianionen vergleichen zu können, mußten Y-Systeme synthetisiert werden, welche den Verbindungen 109 und 110 ähnlich sind, da dies die einzig bekannten Vertreter für diese Art der cyclischen Konjugation sind. Derivate von 103 sollten Phenylgruppen als Substituenten tragen, welche als Sonde für die Stabilität des Trimethylenmethan-Dianion-Gerüsts dienen und somit einen direkten Vergleich mit 109 ermöglichen. Denn je weniger Ladung die Phenylgruppen tragen, umso stabiler ist der Anionengrundkörper und umgekehrt. Ein Vergleich der aus den ^{13}C-Verschiebungen ermittelten Ladungsdichten[234] oder Rotationsbarrieren[235] mit 109 sollte dann eine Aussage über die relativen Stabilitäten von Hückel- und Y-Systemen ermöglichen. Falls sich dabei die Y-Dianionen, wie theoretisch postuliert, als besonders stabil herausstellen, könnte dies auch die Herstellung von kristallinen Salzen ermöglichen, die eventuell sogar für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

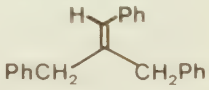
Als Ausgangsverbindungen, welche durch zweifache Metallierung zu Y-konjugierten Dianionen führen, wurden die Verbindungen 163 - 168 ausgewählt.



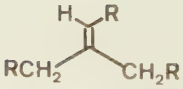
163



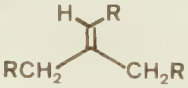
164



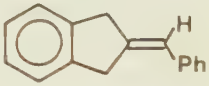
165



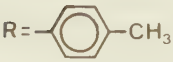
166

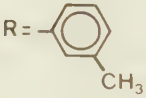


167



168

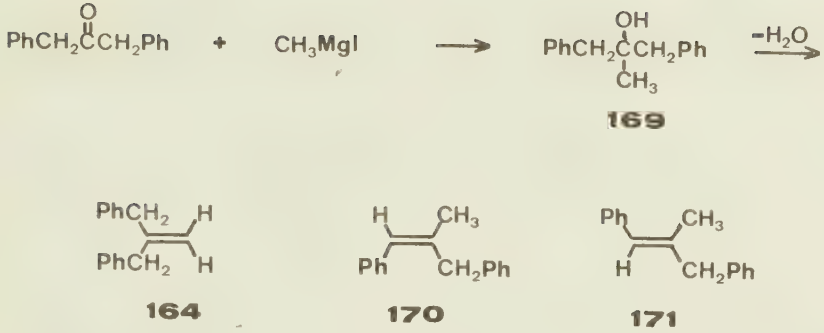




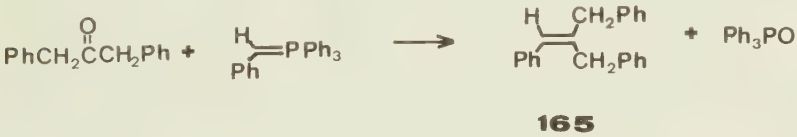
2-Methyl-3-phenyl-1-propen 163 wurde durch Kopplung von Benzylmagnesiumbromid und 3-Chlor-2-methyl-1-propen mittels katalytischer Mengen CuCl hergestellt.[231]

163

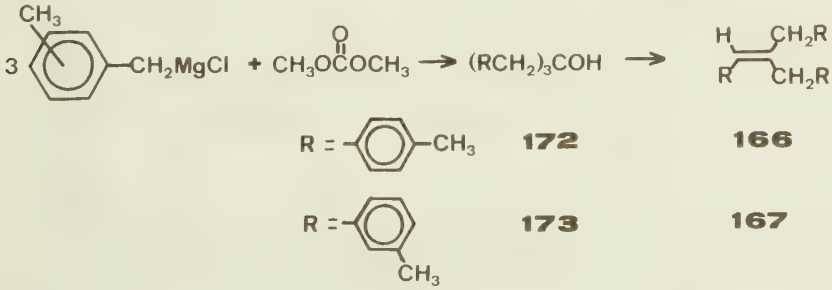
1,1-Dibenzylethylen 164 wurde nicht als Reinsubstanz hergestellt.[236] Vielmehr wurde Methylmagnesiumiodid mit Dibenzylketon zu Dibenzylmethylcarbinol 169[237] umgesetzt, welcher durch Dehydratisierung[237] zu einem Isomerengemisch aus 164, cis-1,3-Diphenyl-2-methyl-1-propen 170 und trans-1,3-Diphenyl-2-methyl-1-propen 171 führt.



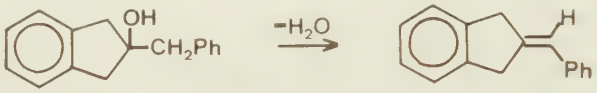
1,3-Diphenyl-2-benzyl-1-propen 165 wurde durch Wittigreaktion von Dibenzylketon mit dem Ylid des Benzyltriphenylphosphoniumiodids synthetisiert.[238,239]



1,3-Bis(p-methylphenyl)-2-p-methylbenzyl-1-propen 166 und 1,3-Bis(m-methylphenyl)-2-m-methylbenzyl-1-propen 167 wurden durch Dehydratisierung[237] von Tris(p-methylbenzyl)-carbinol 172 bzw. Tris(m-methylbenzyl)-carbinol 173 erhalten. 172 und 173 wurden durch Grignardreaktion des entsprechenden Methylbenzylchlorids mit Kohlensäuredimethylester hergestellt.[197]

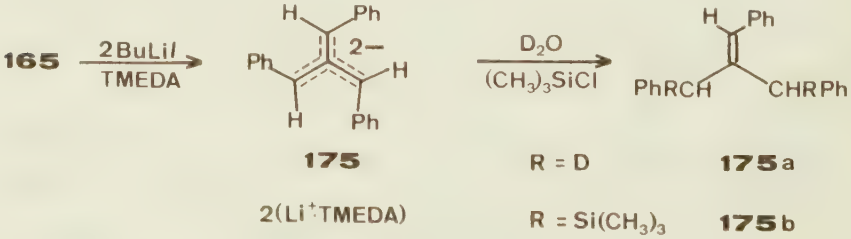


2-Benzylidenindan 168 wurde durch Dehydratisierung[237] von 2-Benzylindan-2-ol 174 erhalten, welcher durch Grignardreaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit 2-Indanon synthetisiert wurde.[240]



174 **168**

Die Metallierung der Ausgangskohlenwasserstoffe 163 - 168 erfolgte jeweils durch Zugabe einer Hexanlösung der Olefine zu 2 Moläquivalenten einer 1:1 Mischung aus Butyllithium und TMEDA. So wurden 6 mmol der Verbindung 165 in 10 ml n-Hexan zu 12 mmol der Metallierungsmischung gegeben. Sofort entsteht eine orange Färbung welche sich innerhalb weniger Minuten in tiefrot umwandelt. Nach etwa einer Stunde bei RT beginnen sich die ersten Kristalle abzuscheiden. Nach 5 h werden die tiefroten Nadeln abgesaugt, 4 mal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zum Nachweis von 175 2(Li^+•TMEDA) wurden Abfangreaktionen mit D_2O und Trimethylsilylchlorid durchgeführt. Die dabei entstandenen Produkte 175a und 175b belegen das Vorliegen des Y-Dianions 175.



Um das Dianion direkt beobachten zu können, wurden NMR-Untersuchungen von 175 2(Li^+•TMEDA) durchgeführt. Hierzu wurden die Kristalle bei -90°C in d_8-THF gelöst (bzw. bei RT in C_6D_6). Das ^{1}H-NMR in d_8-THF bei -80°C ist in Abb. 23a gezeigt. Die drei

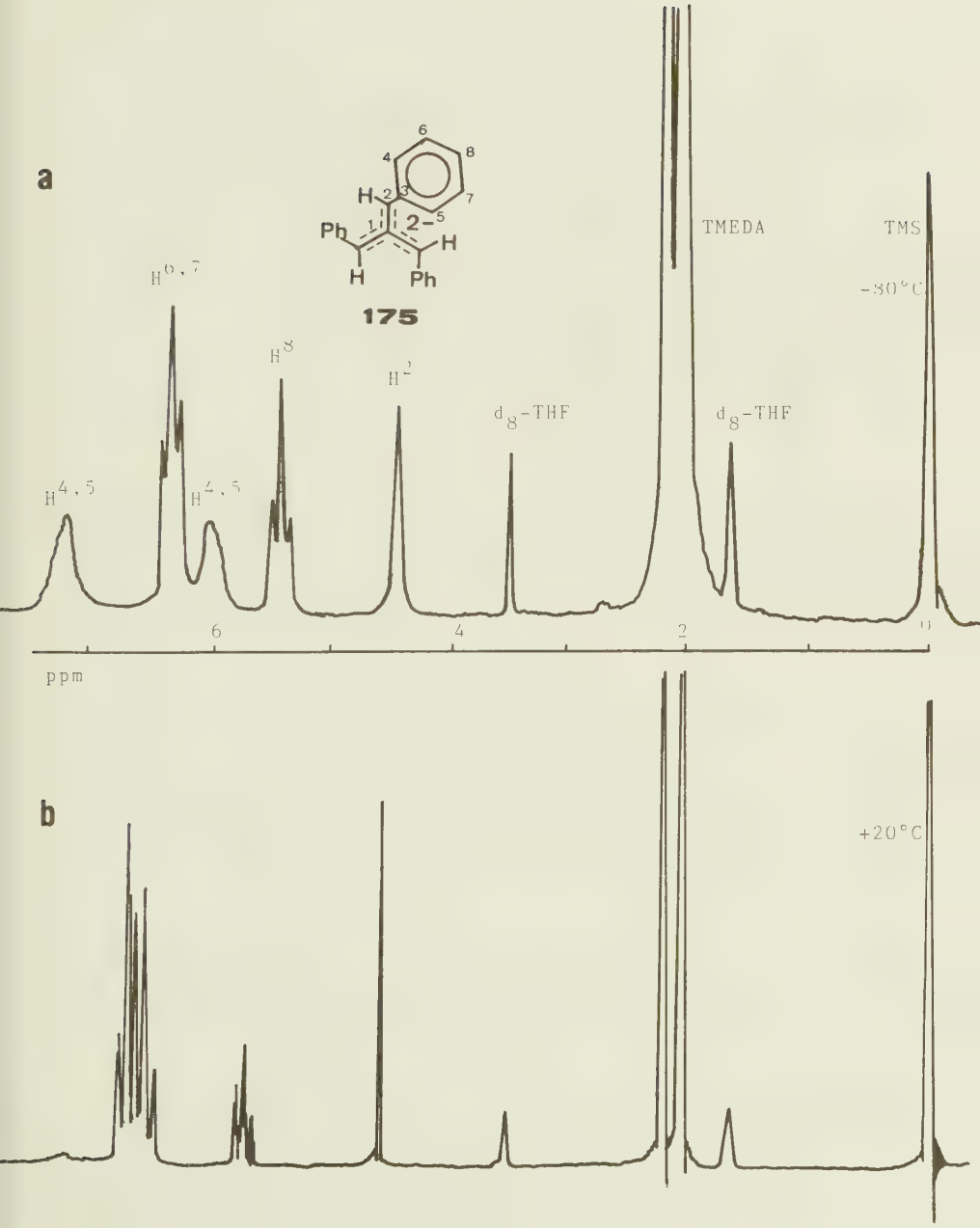


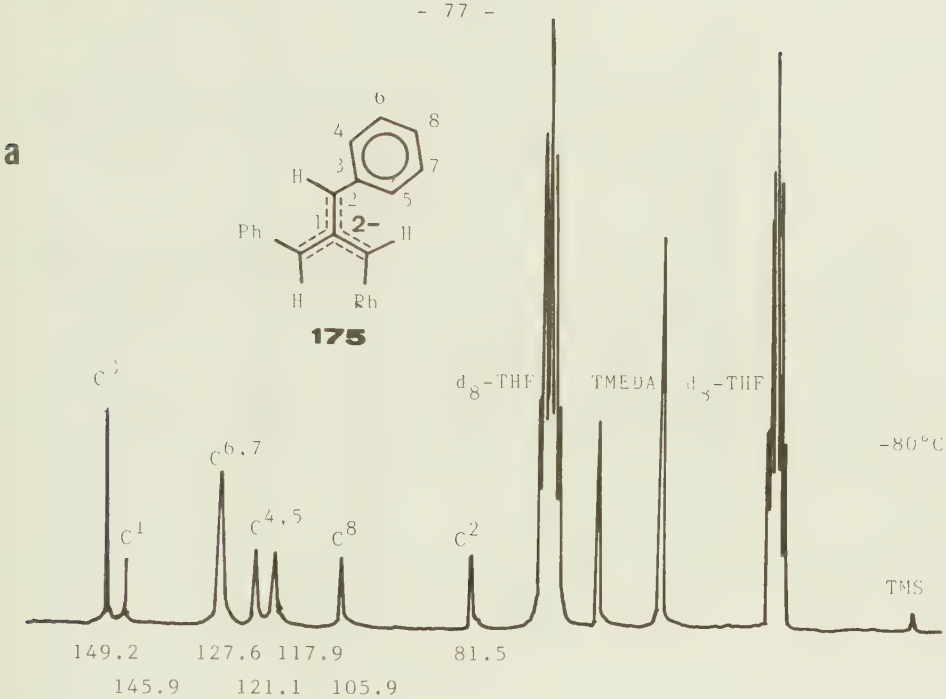
Abb. 23 ^{1}H-NMR von 175 in d_8-THF bei -80°C (a) und bei +20°C (b)

benzylischen Protonen (H^2) erscheinen als Singulett bei δ=4.55. Die aromatischen Signale für die para-Wasserstoffe (H^8) zeigen eine Hochfeldverschiebung zu δ=5.55 ppm: ein Phänomen, welches auch bei Phenylallylanionen beobachtet wird.[148,241-244] Die meta-Protonen ($H^{6,7}$) ergeben eine Signalgruppe bei δ=6.40 ppm während die ortho-Wasserstoffe ($H^{4,5}$) bei δ=6.10 und 7.20 ppm auftauchen. Diese Signale für H^4 und H^5 koaleszieren beim Erwärmen (vgl. auch ^{13}C-Spektrum) und bei RT ergibt sich ein sehr gut aufgelöstes Spektrum (Abb. 23b). Die Integration zeigt, daß zwei Moleküle TMEDA pro Tribenzylidenmethan-Einheit gebunden sind.

Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum befindet sich in Übereinstimmung mit 175 2(Li^+•TMEDA). So beobachtet man bei -80°C in d_8-THF die folgenden Signale: δ=145.9 (s,C^1); 81.[illegible] (d,C^2); 149.[illegible] (s,C^3); 117.9 und 121.1 (2d,$C^{4,5}$); 127.6 (d,$C^{6,7}$); 107.9 (d, C^8); 138[illegible]. Analog zum ^1H-NMR-Spektrum erscheinen die ortho-Kohlenstoffatome als getrennte Signale. Die Koaleszenztemperatur für diese Signale liegt bei -50°C. In (E)-1-Phenylallyllithium findet man die Koaleszenztemperatur unter denselben Bedingungen bei -31°C.[241] Dies deutet auf einen geringeren Π-Bindungscharakter zwischen C^2 und C^3 in 175 2(Li^+•TMEDA) als zwischen den entsprechenden Kohlenstoffatomen in (E)-1-Phenylallyllithium hin. Das Spektrum zeigt außer der Koaleszenz der ortho-Kohlenstoffatome keine Änderungen selbst bei Temperaturen bis +40°C.

Sowohl ^1H- als auch ^{13}C-NMR-Spektren belegen das Vorliegen der symmetrischen Struktur von 175, da sowohl die benzylischen Protonen als Singulett bzw. C^2 und C^3 nur als je ein Signal erscheinen.

Um Einflüße durch andere Lösungsmittel zu untersuchen wurden die Spektren auch in C_6D_6 vermessen. Der Nachteil dieses Lösungsmittels ergibt sich jedoch daraus, daß Messungen bei tiefer Temperatur nicht möglich sind. Das ^1H-NMR und ^{13}C-NMR (Abb.24b) zeigt außer geringen Verschiebungen die gleichen Signale. C_6D_6



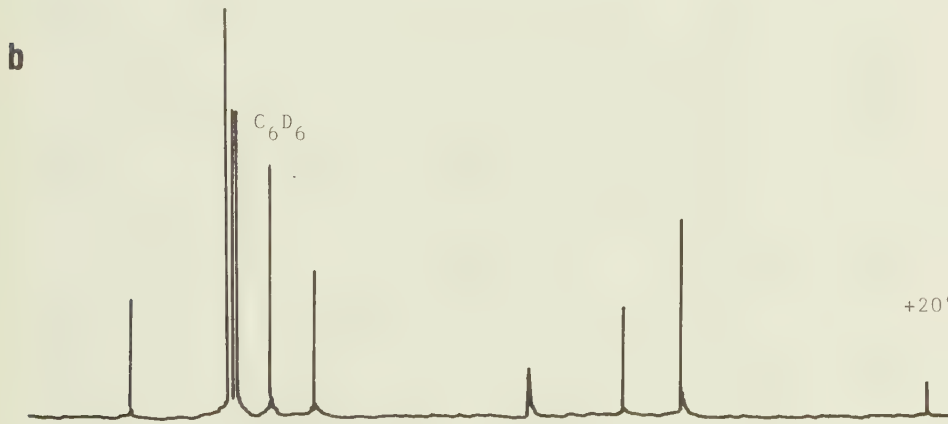


Abb. 24 ^{13}C-NMR von 175 in d_8-THF bei -80°C (a) und in C_6D_6 bei +20°C (b)

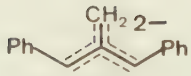
scheint zur spektroskopischen Untersuchung von Dianionen gut geeignet zu sein, da es weniger reaktiv als d_8-THF gegenüber Metallierung ist und auch preisgünstiger.

Gibt man wie oben 6 mmol einer Mischung aus 164, 170 und 171 in 10 ml Hexan zu BuLi/TMEDA, so erhält man nach kurzer Zeit einen feinpulvrigen Niederschlag jedoch keine Kristalle. Verwendet man THF als Lösungsmittel und Ligand so bildet sich ein rotes Öl. Orange Nadeln von bis zu 1 cm Länge erhält man jedoch, wenn man eine stark verdünnte Lösung (2 mmol in 60 ml Hexan) metalliert. Aufarbeitung mit D_2O ergab ausschließlich dideuterierte Produkte (Produktanalyse s. Kap. D.1.d).

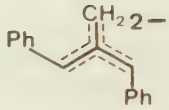
176
2(Li⁺·TMEDA)

Abb. 25 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren von 176 2(Li^+·TMEDA) in d_8-THF bei verschiedenen Temperaturen. Die benzylischen Protonen (H^α) ergeben wie bei 175 nur ein einziges Signal. Dies bedeutet entweder, daß die Benzyliden-Gruppen selbst bei -90°C schnell rotieren, oder daß das Dianion in einer einzigen symmetrischen Konformation über den gemessenen Temperaturbereich existiert. Ersteres erscheint unwahrscheinlich, da Allylanionen unter diesen Bedingungen Rotationsbarrieren zwischen 15 und 18 kcal/mol besitzen.[148,245] Weiterhin zeigen NMR-Messungen eine beginnende Rotation der Phenylgruppen bei -60°C, woraus sich eine Rotationsbarriere von ungefähr 10.9 kcal/mol berechnen läßt. Da es unwahrscheinlich ist, daß diese Barriere größer als die für die Rotation der Benzylidengruppe ist, sollte 176 eher in einer symmetrischen exo, exo-Konformation 177 vorliegen, als in einer exo, endo- 178 oder endo, endo-Anordnung 179 (vgl. Kap. D.1.d/f).

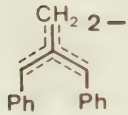
Abb. 25 ^{1}H-NMR von 176 in d_8-THF bei +40°C (a) und bei -90°C (b)



177



178



179

Die para-Protonen erscheinen bei δ=5.50, die meta bei δ=6.35 und die ortho-Protonen ergeben wie bei 175 zwei Signale bei δ=6.00 und 6.80 ppm, welche bei höherer Temperatur koaleszieren. Die Signale der CH_2-Gruppe ($H^{2'}$) liegen bei δ=3.10 und die benzylischen Wasserstoffatome bei 2.60 ppm. Das ^{1}H-NMR zeigt selbst bei +40°C noch keine Zersetzungsprodukte, welche durch THF-Spaltung entstanden sind, was bereits auf die besondere Stabilität des Y-Dianions hinweist. Integration ergibt wiederum zwei Moleküle TMEDA pro Kohlenwasserstoffgerüst.

Das Vorliegen einer symmetrischen Struktur für 176 wird auch durch das ^{13}C-Spektrum angezeigt. Die Spektren bei RT in d_8-THF (Abb. 26) oder C_6D_6 zeigen nur 7 peaks, was das Vorliegen einer Struktur mit C_2-Symmetrie anzeigt in der die Phenylringe rotieren (die zwei ortho- und die zwei meta-Kohlenstoffatome in jedem Ring sind äquivalent; $C^{4,5}$=118.0, $C^{6,7}$=128.1 ppm). Die C^2-Kohlenstoffatome erscheinen als ein Signal (C^2=77.5) was ebenfalls nur mit einer symmetrischen C_2-Struktur zu vereinbaren ist. Die C^8-Kohlenstoffatome liegen bei 106.1 ähnlich wie in 175. C^1=152.3 und C^3=148.3 zeigen im Vergleich zu 175 eine umgekehrte chemische Verschiebung. Das Signal für $C^{2'}$=50.7 erscheint mit ähnlicher Intensität wie C^1 zwischen den beiden Signalen für TMEDA. Untersuchungen bei tiefer Temperatur zeigen eine Koaleszenz für die ortho-Kohlenstoffatome von -35°C und somit eine Rotationsbarriere von 10.9 kcal/mol für die Phenylringe was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Daten der ^{1}H-NMR-Spektren ist. Obwohl diese NMR-Messungen eine Unterscheidung zwischen 177 und 179 nicht ermöglichen, da beide C_2-Symmetrie besitzen, weisen sie doch zusammen mit den Abfangreaktionen (Kap. D.1.d) darauf hin, daß 176 in Lösung und im Festzustand zum großen Teil (>95%) in der exo, exo-Konformation 177 vorliegt.

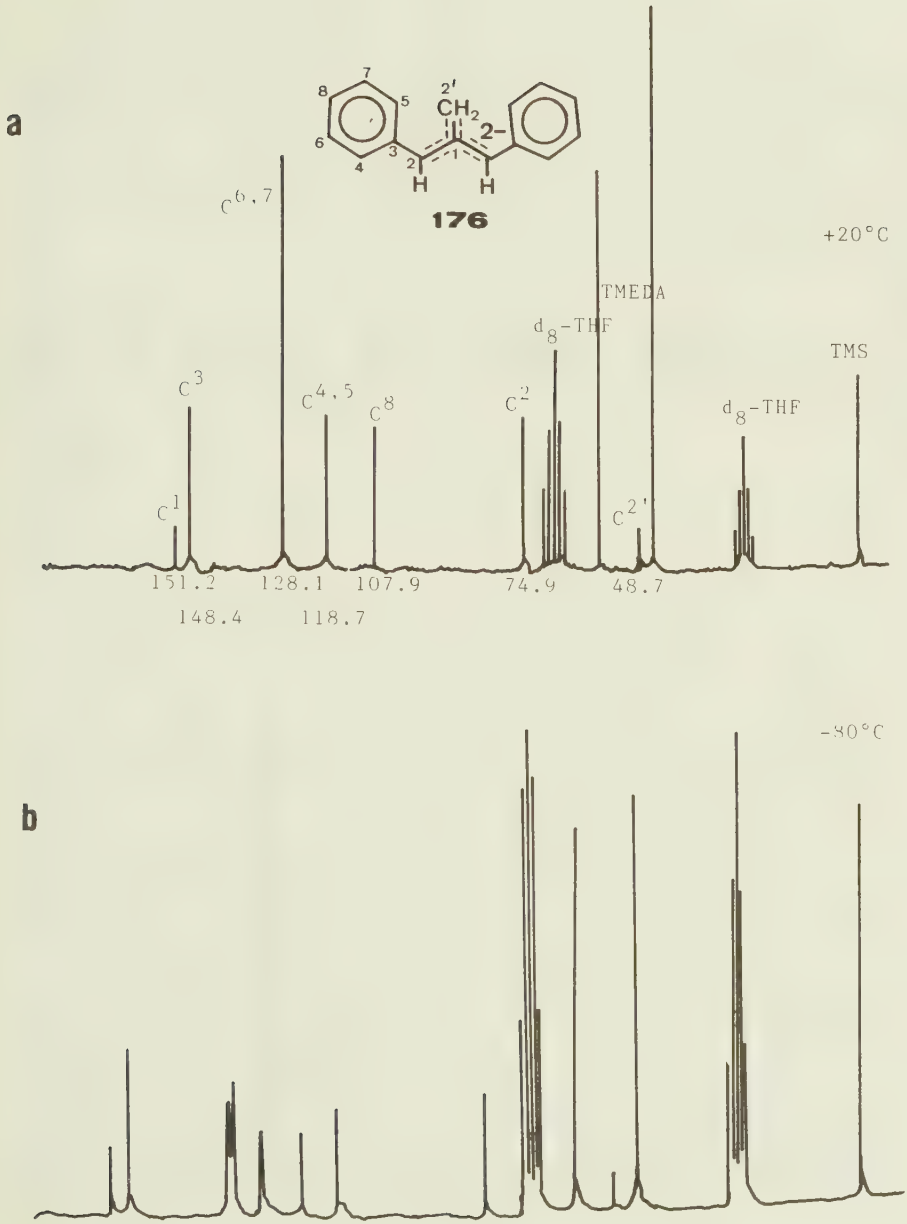
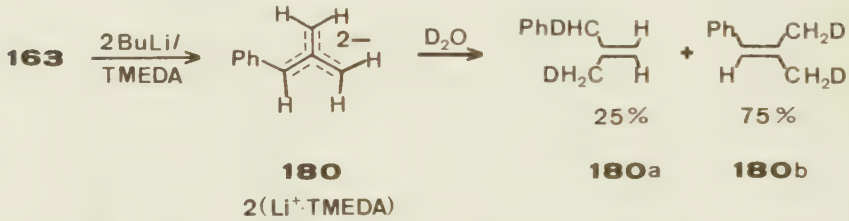
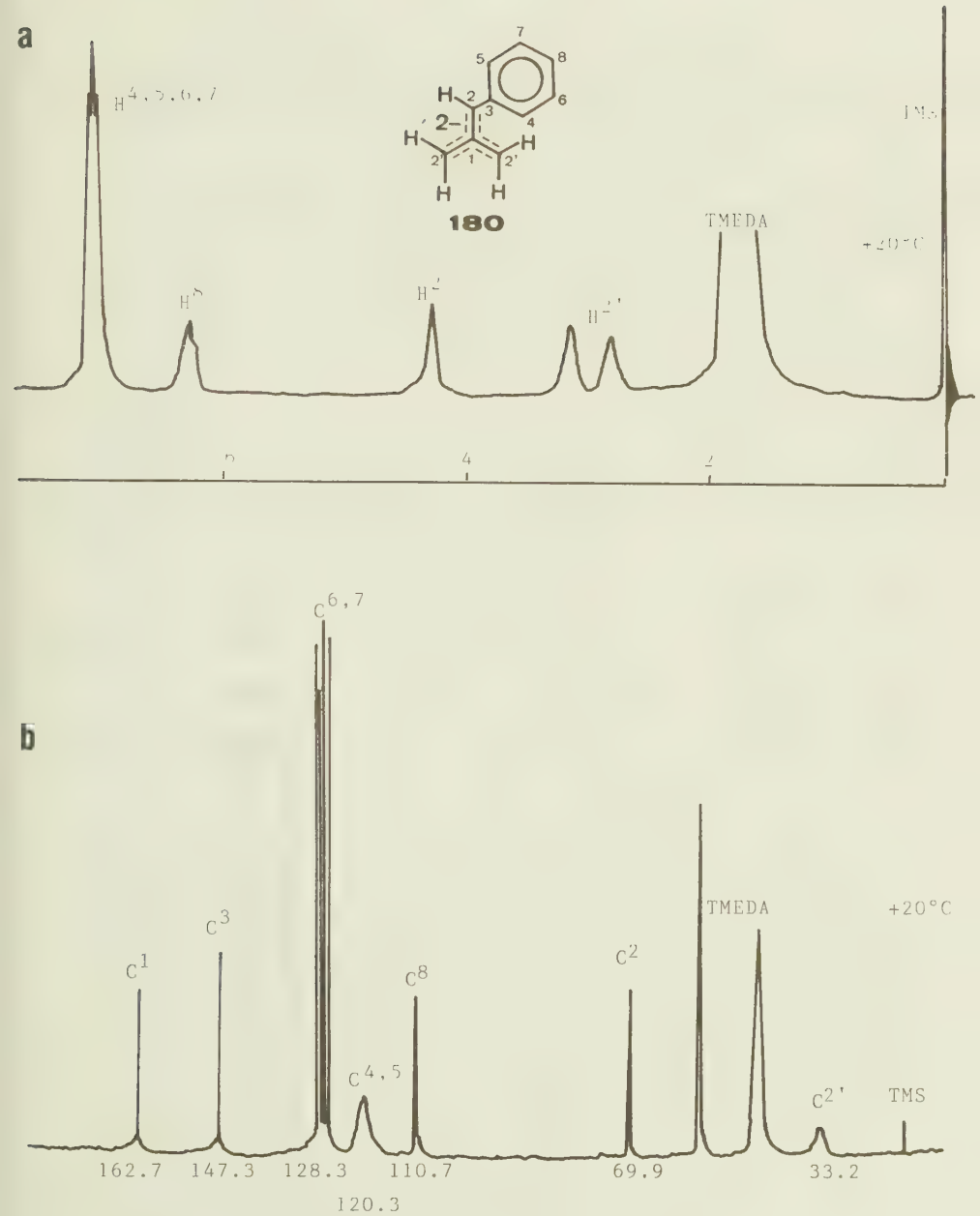


Abb. 26 ^{13}C-NMR von 176 in d_8-THF bei +20°C (a) und -80°C (b)

Setzt man die Verbindung 163 analog zu 164 und 165 mit BuLi/TMEDA in Hexan um, so erhält man nach einigen Tagen einen grünlich-gelben Niederschlag. Variation des Lösungsmittels oder Ersatz von TMEDA durch Chinuclidin oder Tetramethylpropandiamin ergab ebenfalls keine Einkristalle sondern stets nur verwachsene Klumpen. Aufarbeitung mit D_2O führte zu einem 1:3 Gemisch der dideuterierten Verbindungen 180a und 180b. Dieses entspricht in etwa dem von Klein gefundenen Verhältnis.[231]



Eine Schwierigkeit ergab sich bei den NMR-Messungen in d_8-THF. So war die Verbindung zwar sehr gut löslich, jedoch trat bereits bei -80°C Zersetzung ein, so daß in THF keine Spektren erhalten werden konnten. Dagegen konnten in C_6D_6 die Spektren erhalten werden (Abb. 27). Die para-Protonen zeigen im ^{1}H-NMR wiederum die erwartete Hochfeldverschiebung (δ=6.30) und die ortho- und meta-Protonen erscheinen bei 7.07 ppm. Diese Signalgruppe enthält auch Protonensignale von nicht vollständig deuterierten Benzol. Das benzylische Proton erscheint bei 4.30 ppm und zwei Wasserstoffatome der restlichen CH_2-Gruppen bei 3.13 und 2.77 ppm. Die beiden letzten Protonen sind durch die TMEDA-Signale verdeckt. Ähnliche Signallagen wurden auch von Klein[231] in Diethylether und Hexan beobachtet. Das ^{13}C-NMR (Abb. 27b) zeigt bereits wie in den vorhergegangenen Fällen Signale für C^1=162.7, C^2=69.9, $C^{2'}$=33.2, C^3=147.3, ortho Kohlenstoffatome bei $C^{4,5}$=120.3, meta-$C^{6,7}$=128.3 und die para-C^8=110.7 ppm. Das Signal für $C^{2'}$ zeigt dabei eine Verbreiterung, welche vermutlich auf eine starke Wechselwirkung mit den Lithiumgegenionen zurückzuführen ist. Im Vergleich zu 175 und 176 zeigt sich eine Hochfeldverschiebung für die $C^{2'}$-Kohlenstoffatome, da diese



<u>Abb. 27</u> ^{1}H-NMR (a) und ^{13}C-NMR (b) von <u>180</u> in C_6D_6 bei RT

durch fehlende Phenylgruppen immer mehr Ladung übernehmen müssen. Da Messungen in d_8-THF nicht möglich waren, konnten keine Rotationsbarrieren bestimmt werden.

Behandelt man eine stark verdünnte Lösung von 166 oder 167 (2 mmol in 60 ml Hexan) eine Woche bei Raumtemperatur mit BuLi/TMEDA und stellt dann die intensiv dunkelrot gefärbte Lösung für fünf Tage in den Gefrierschrank, erhält man tiefrote Nadeln der entsprechenden Dianionen 181 und 182, welche nach dem Aufarbeiten mit D_2O bzw. Trimethylsilylchlorid die Verbindungen 181a/b und 182a/b ergeben.

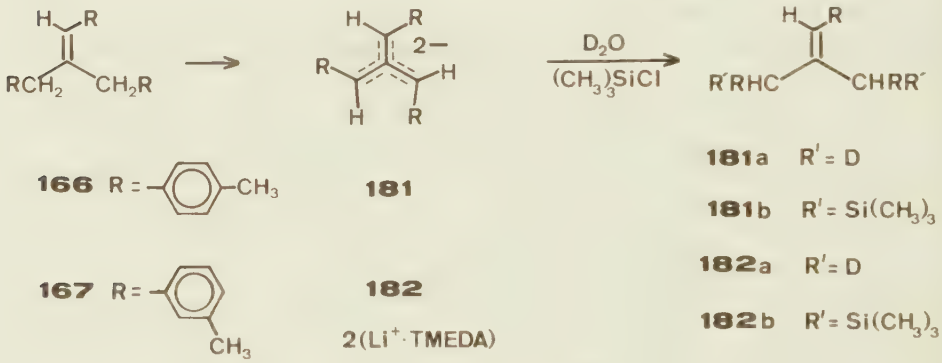
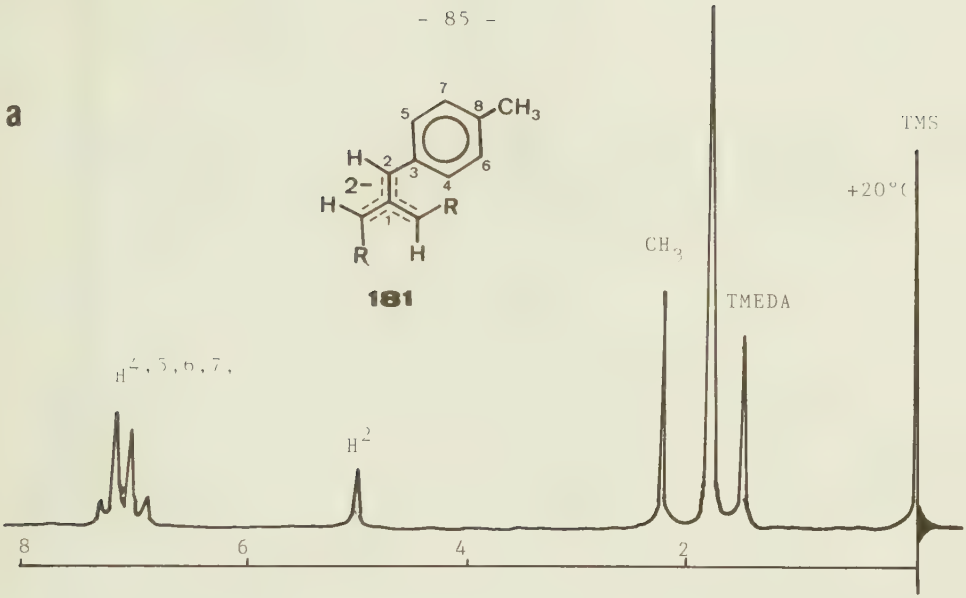
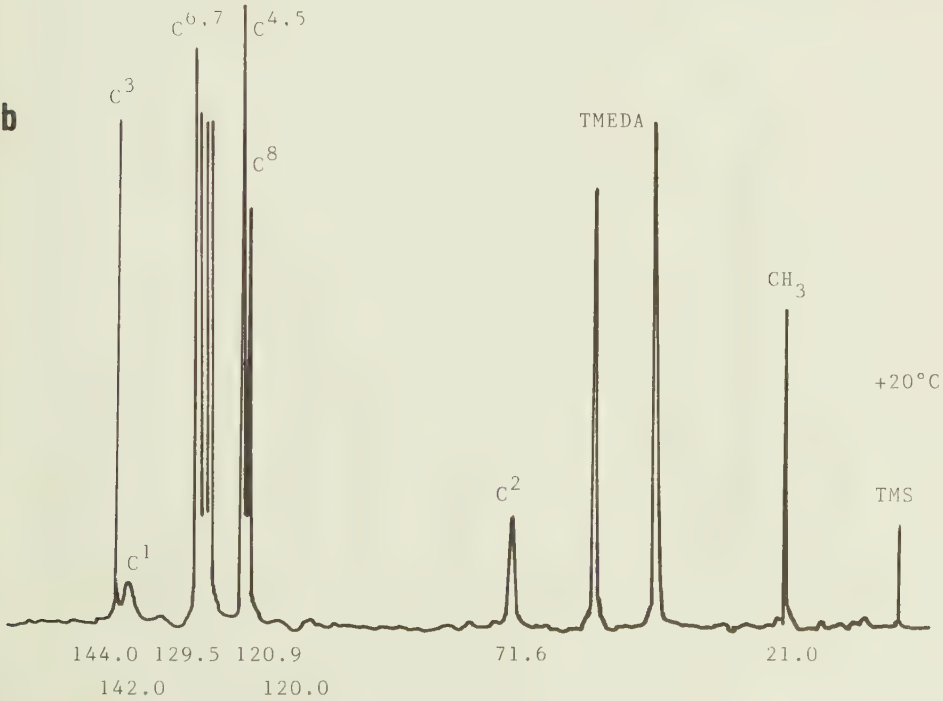


Abb. 28 zeigt die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Dianionensalze in C_6D_6 bei RT. Das ^{1}H-NMR von 181 2(Li^+·TMEDA) zeigt neben den üblichen Hochfeldverschiebungen das Aufspaltungsmuster eines para-substituierten Aromaten. Die ^{13}C-Daten entsprechen grundsätzlich den Daten für 175 (vgl. Tab. 11). Lediglich der para-Kohlenstoff, welcher durch Substitution durch eine Methylgruppe weniger Ladung übernehmen kann erscheint nun bei 120.0 ppm im Vergleich zu 112.5 ppm in 175.


a
7
5
8
CH3
H
2
3
6
2-
4
H
R
1
R
H
181
TMS
+20°C
CH3
TMEDA
H4,5,6,7,
H2
8
6
4
2


b
C6,7
C4,5
C3
C8
TMEDA
CH3
+20°C
C2
TMS
C1
144.0
129.5
120.9
71.6
21.0
142.0
120.0

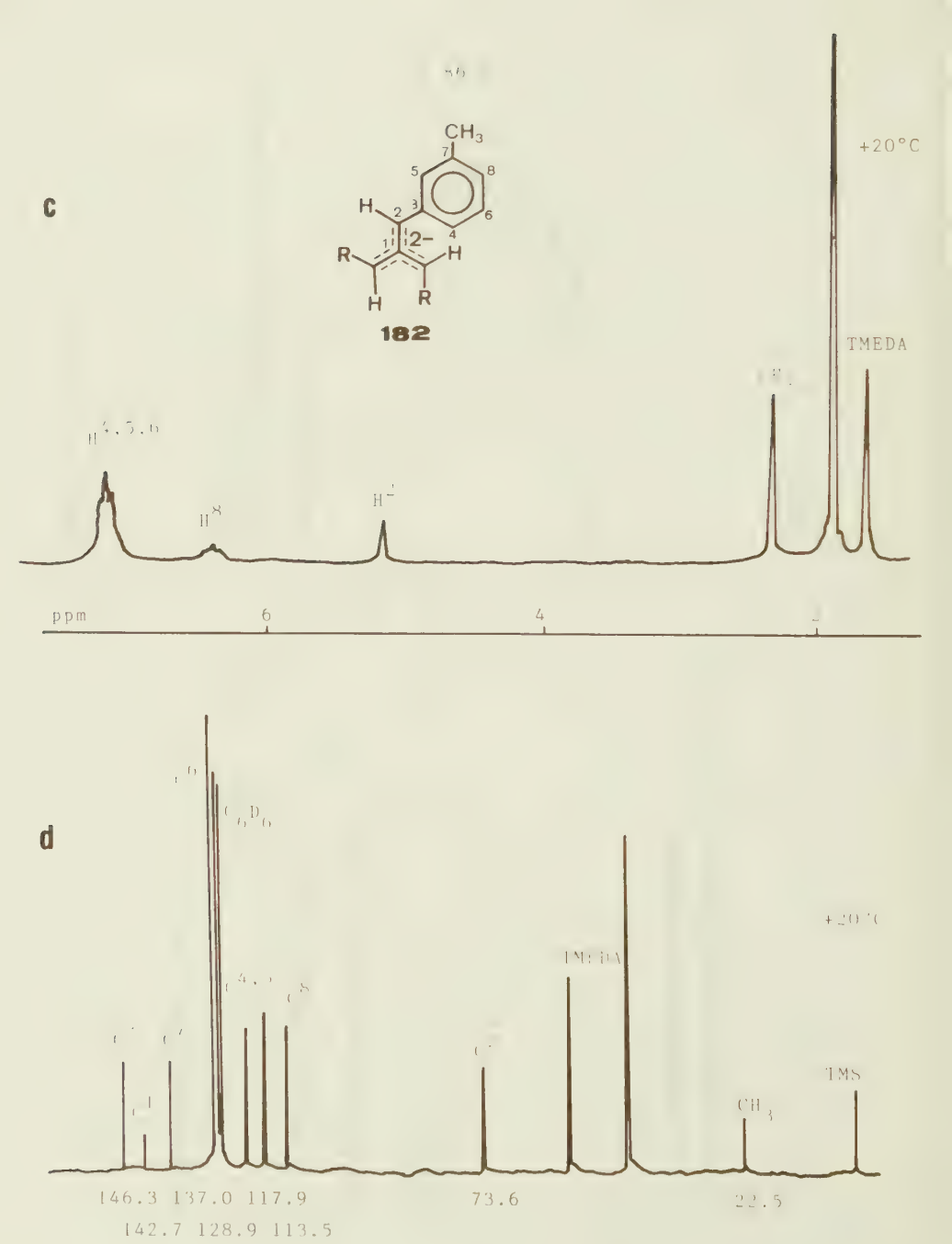
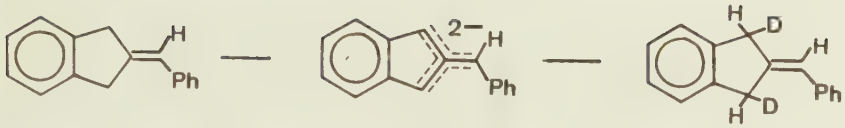


Abb. 28 ^{1}H-(a) und ^{13}C-NMR (b) von 181 sowie ^{1}H-(c) und ^{13}C-NMR (d) von 182 in C_6D_6 bei RT

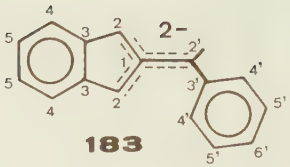


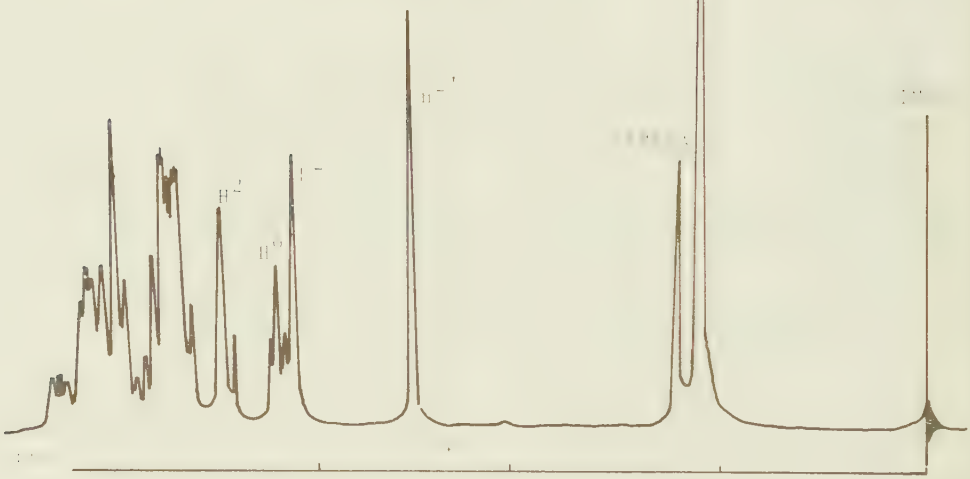
168 **183**

2(Li⁺· TMEDA)

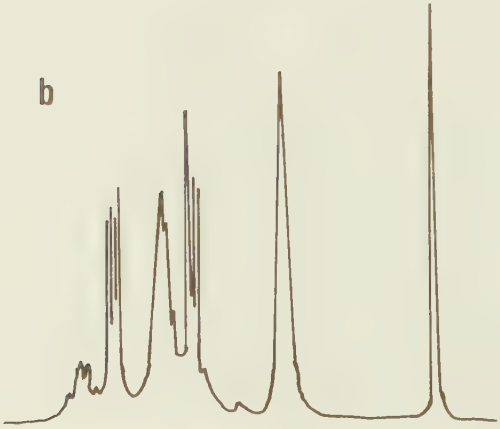
2 mmol 168 in 30 ml Hexan ergibt mit 4 mmol BuLi/TMEDA nach 4 h bei RT und 12 h im Kühlschrank orange Nadeln. Aufarbeitung mit D_2O führt zur zweifach deuterierten Ausgangsverbindung zurück. Das ^{1}H-NMR in d_8THF bei -60°C zeigt folgende Signale (Abb. 29a): $H^{2'}$ bei 4.10 ppm, die beiden H^2 bei 5.00 und 5.65 ppm und das para-Proton des Phenylrings als Triplett bei 5.20 ppm. Die übrigen aromatischen Protonen (5.60 - 7.20 ppm) können nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei höherer Temperatur erfolgt Rotation des Phenylrings ebenso wie Rotation um die C^1-$C^{2'}$-Bindung, so daß man bei +40°C das hochaufgelöste Spektrum der Abb. 29b erhält. Das ^{13}C-NMR in d_8-THF bei -80°C ist in Abb. 29c gezeigt. Die höchsten Signale des Dianionen Grundkörpers erscheinen bei $C^{2'}$=71.5 ppm, die beiden C^2 deutlich aufgespalten bei 81.3 und 83.5 ppm (vgl. auch ^{1}H-NMR). Die zwei Signale bei 146.5 und 141.1 für C^1 und $C^{3'}$ sind nicht eindeutig bestimmbar, da beide im off resonance Spektrum als Singuletts erscheinen. Die restlichen Signale sind jedoch durch eine temperaturabhängige Messung zuzuordnen. Die jeweils beiden Signale für C^3 (130.0, 132.0), C^4 (112.4, 110.5) und C^5 (113.8, 112.4) erscheinen ebenso wie die C^2 bei verschiedenen chemischen Verschiebungen und erlauben somit bei höheren Temperaturen die Bestimmung der Rotationsbarriere. Die restlichen Signale des Phenylrings liegen bei $C^{4'}$=118.4 bzw. 110.5, $C^{5'}$=128.9,127.2 und $C^{6'}$=101.7. Auch hier ermöglicht die Koaleszenz der jeweils beiden Signale für $C^{4'}$ und $C^{5'}$ die Ermittlung der Rotationsbarriere für die $C^{2'}$-$C^{3'}$-Bindung. Das ^{13}C-NMR bei +60°C zeigt durch Rotation sowohl um C^1-$C^{2'}$ als auch um $C^{2'}$-$C^{3'}$ das vereinfachte Spektrum (Abb. 29d) wobei jetzt das Signal für $C^{2'}$ durch eine Signalgruppe von d_8-THF überlagert wird.

a





b



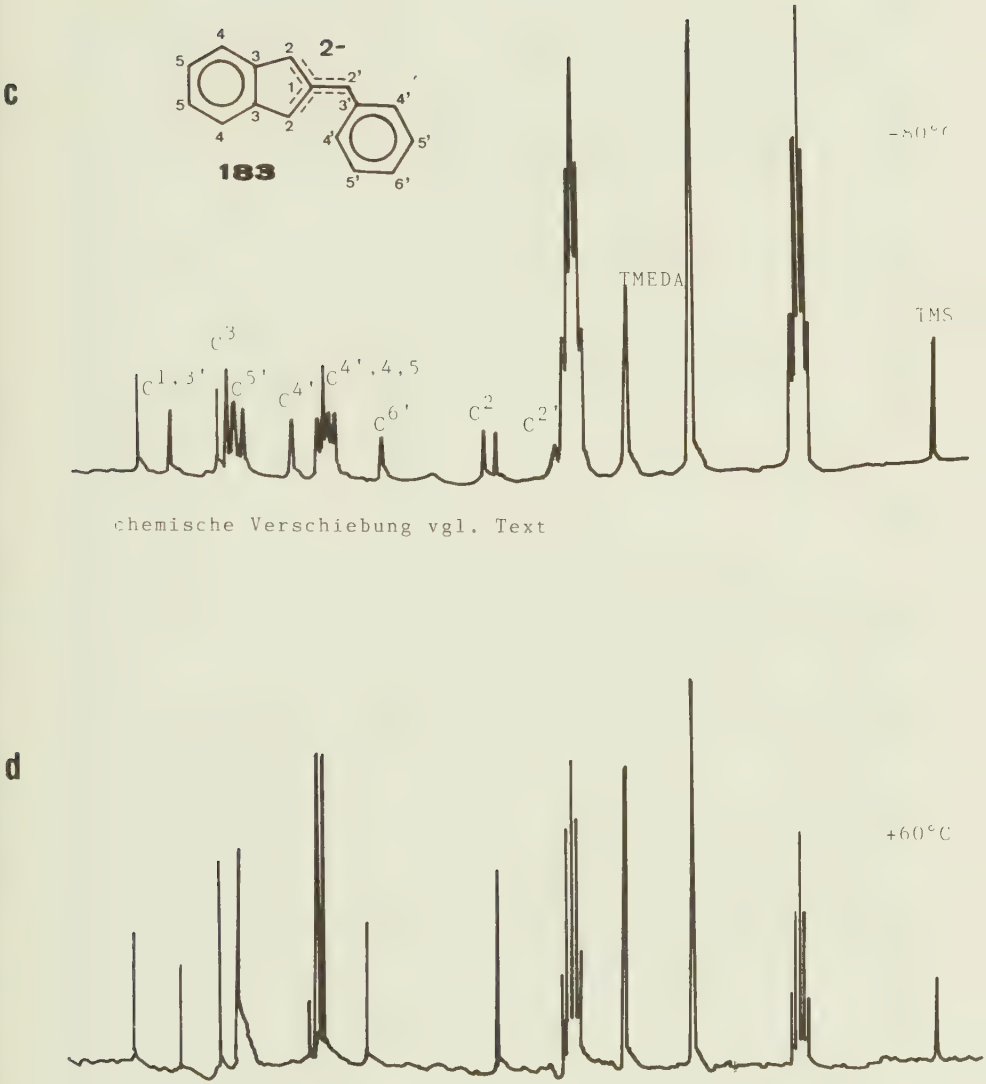


Abb. 29 ^{1}H-NMR von 183 in d_8-THF bei -60°C (a) und bei +40°C (b) sowie ^{13}C-NMR bei -80°C (c) und +60°C (d)

Tab. 10 ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Dianionen 175, 176, 180-182 in ppm bezogen auf TMS

Vbdg.	Lsgm.[a)]	$H^{4,5}$	$H^{6,7}$	H^8	H^2	$H^{2'}$	H^{CH_3}
175	d_8-THF	6.10 7.20	6.40	5.55	4.55		
176	"	6.00 6.80	6.35	5.50	3.60	3.10	
181	C_6D_6	7.07			5.00		2.27
182	"	7.20		6.40	5.15		2.33
175	"	7.20		6.50	5.07		
176	"	7.15		6.37	4.23	3.43	
180	"	7.07		6.30	4.30	3.13 2.77	

a) Messungen in d_8-THF erfolgten bei -80°C in C_6D_6 bei RT

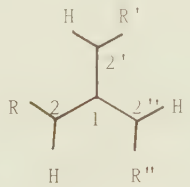
Die gemessenen ^{1}H-chemischen Verschiebungen in d_8-THF und C_6D_6 sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Wie bereits erwähnt sind die ^{1}H-NMR-Spektren in C_6D_6 im Vergleich zu d_8-THF nach tiefen Feld verschoben. In allen Fällen, in denen das Y-System drei gleiche Reste trägt (175, 181 und 182), und somit symmetrisch substituiert ist, erscheint das Proton an C^2 als ein Signal. Die Dianionen müssen also in Lösung eine C_3-Struktur besitzen. Es handelt sich nicht um Allylanionen, welche in 2-Position durch ein Benzylanion substituiert sind, da man hier verschiedene chemische Verschiebungen für die Protonen an C^2 erhalten würde. Wegfall von Phenylgruppen wie in 176 und 180 führt wie erwartet zu einer Hochfeldverschiebung der CH_2-Gruppen durch Übernahme von mehr negativer Ladung.

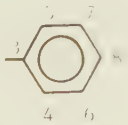
Tab. 11, welche die ^{13}C-Verschiebungen zusammenfaßt, führt zum gleichen Ergebnis. Drei gleiche Substituenten wie in 175, 181 und 182 ergeben wiederum nur ein Signal für die C^2 oder C^3-Kohlenstoffatome, was nur eine Y-Struktur mit mindestens C_3-Symmetrie zuläßt. Umgekehrt zu den ^1H-NMR-Spektren sind hier allerdings die Signale in C_6D_6 im Vergleich zu d_8-THF etwas nach hohem Feld verschoben. Zur besseren Übersicht sind die ^{13}C-Daten in C_6D_6 für die Dianionen in Abb. 30 graphisch aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß für die Dianionen, welche sich von 165-167 ableiten und welche symmetrische Y-Systeme mit C_3-Struktur ausbilden, die chemischen Verschiebungen so gut wie identisch sind. Geringe Unterschiede kommen lediglich durch die Methylsubstitution des Phenylringes zustande. Kann dabei die para-Position von 181 durch die Methylgruppe nicht soviel negative Ladung übernehmen wie in 175, führt dies zu einer Tieffeldverschiebung von C^8, welche aber durch eine Hochfeldverschiebung von C^2 ausgeglichen wird. Interessante Veränderungen ergeben sich jedoch durch sukzessiven Wegfall von Phenylgruppen in 176 und 180. Während sich die chemischen Verschiebungen für die aromatischen Kohlenstoffatome C^3 - C^6 ebenso wie für die C^2, welche Aromaten tragen, so gut wie nicht ändern, wird der zentrale Kohlenstoff C^1 stark nach links zu tiefen Feld verschoben. Gleichzeitig befinden sich die nun neu auftretenden Signale $C^{2'}$ und $C^{2''}$ rechts, also hochfeldverschoben von C^2 und zwar umso weiter, je weniger Phenylgruppen das Y-System trägt. Die Graphik zeigt deutlich, daß der Wegfall von Phenylsubstituenten nicht dazu führt, daß die restlichen Phenylgruppen mehr Ladung übernehmen, sondern das Y-System selbst gleicht die nun erhöhte negative Ladung aus (vgl. auch Kap. D.1.b).

Tab. 11 ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Dianionen 175, 176, 180-182 in ppm bezogen auf TMS

Vbdg.	Lsgm.[a]	C^1	C^2	$C^{2'}$	$C^{2''}$	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	CH_3
175	d_8-THF	145.9	81.5	81.5	81.5	149.2	117.9	121.1	127.6	127.6	105.9	
176	d_8-THF	152.1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	148.3	114.1	121.9	127.5	128.6	106.1	
181	C_6D_6	142.0	71.6	71.6	71.6	144.0	120.9		129.5		120.0	21.0
182	C_6D_6	142.7	73.6	73.6	73.6	146.3	117.9	121.8	128.9	137.0	113.5	22.5
175	C_6D_6	142.1	73.6	73.6	73.6	146.4	120.9		129.9		112.5	
176	C_6D_6	148.5	74.2	74.2	46.1	147.3	118.8		128.7		109.5	
180	C_6D_6	162.7	69.9	33.2	33.2	147.3	120.3		128.3		110.7	

a) Messungen in d_8-THF erfolgten bei -80°C in C_6D_6 bei RT





181 R=R'=R''=p-Methylbenzyl

182 R=R'=R''=m-Methylbenzyl

175 R=R'=R''=Phenyl

176 R=R'=Phenyl, R''=H

180 R=Phenyl, R'=R''=H

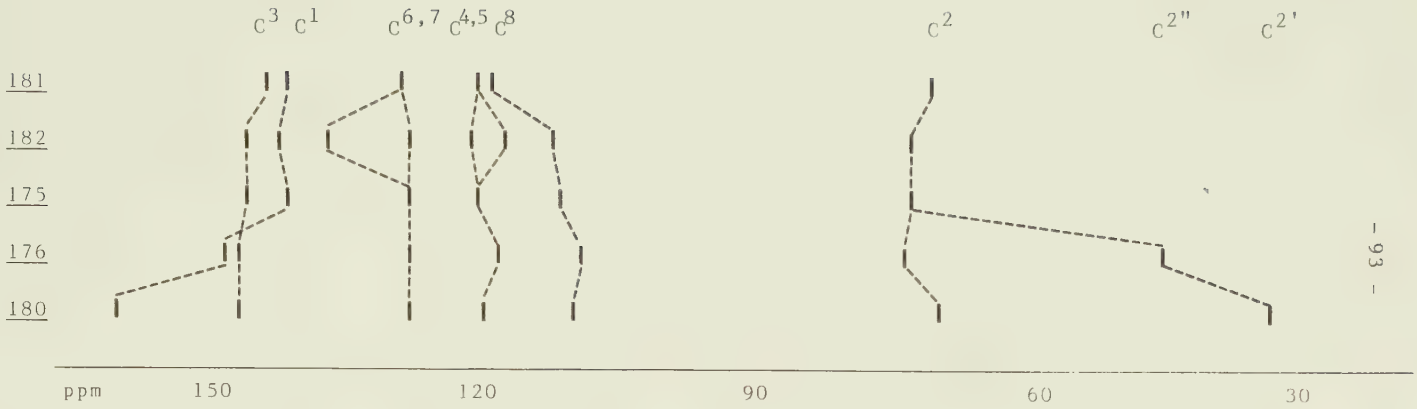


Abb. 30 ^{13}C-chemische Verschiebungen der Dianionen 175, 176, 180-182 in C_6D_6 bei RT

b) Ladungsdichten

Der Aspekt der Ladungsübernahme durch das Y-System wird deutlicher, wenn man die aus den ^{13}C-Daten empirisch[226,232,234] bestimmten Ladungen betrachtet (Tab. 12). Neben den Ladungen in den Lösungsmitteln C_6D_6 und d_8-THF enthält die Tabelle auch die Ladungen, wie sie sich aus MNDO-Rechnungen (Kap. D.1.f.) für die Dianionen ergeben. Die Gesamtladung ($\Sigma\rho$) für die Y-Systeme beträgt fast immer in bester Übereinstimmung mit der Erwartung -2. Geringe Abweichungen von diesem Idealwert lassen sich durch Methylsubstituenten am Phenylring oder Wechselwirkung der CH_2-Gruppen mit Lithiumgegenionen erklären. Die jeweils berechneten Gesamtladungen für das Y-System $C^1, C^2, C^{2'}, C^{2''}$ ($\Sigma\rho(Y)$) und für die Phenylgruppen ($\Sigma\rho(\Phi)$) zeigen, daß die Ladung pro Phenylgruppe (ρ/Φ) ungefähr in allen Fällen gleich ist und etwa -0.3 beträgt. Wegfall von Phenylgruppen zeigt deutlicher als aus den ^{13}C-Daten ersichtlich, die Ladungsübernahme durch das Y-System (%Y) und die Verminderung der Gesamtladung der Phenylgruppen (%Φ). Hier zeigt sich also klar die besondere Stabilität von Y-Systemen. Vergleicht man die Ladungen aus den MNDO-Berechnungen mit den empirischen Daten, so ergibt MNDO zwar ebenfalls sehr gut die Gesamtladung, jedoch sieht man, daß MNDO negative Ladung von den benzylischen und CH_2-Gruppen abzieht und dadurch die Phenylringe in den ortho- und para-Positionen zuviel negative Ladung tragen. MNDO überschätzt die Bedeutung der Phenylkonjugation relativ zur Delokalisierung im Y-System. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine stärkere negative Ladung auf den Methylen- und Benzylkohlenstoffatomen und somit eine wirkungsvolle Y-Konjugation.

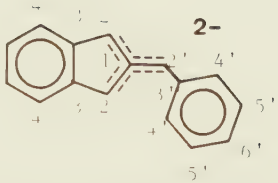
Ein ähnliches Verhalten zeigt das Dianion 183. Tab. 13 gibt neben den ^{13}C-chemischen Verschiebungen und den daraus ermittelten Ladungen auch die Ladungen wieder, welche sich aus einer MNDO-Berechnung des Dianions mit C_1-Symmetrie (vgl. Kap. D.1.f.) ergeben. Wiederum gibt MNDO zuviel Ladung in die Phenylringe, während das Dianion diese mehr auf die benzylischen Positionen läd.

Tab. 12 Vergleich experimentell[a)] ermittelter Ladungsdichten und MNDO-Gesamtladungen[b)]

Vbdg.	Lsgm.	C^1	C^2	$C^{2'}$	$C^{2''}$	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	$-\Sigma\rho$	$-\Sigma\rho(Y)$	$-\Sigma\rho(\Phi)$	%Y	%Φ	ρ/Φ
175	d_8-THF	0.08	-0.34	-0.34	-0.34	0.10	-0.11	-0.08	-0.04		-0.18	1.99	0.94	1.05	47	53	0.35
176	d_8-THF	0.12	-0.36	-0.36	-0.54	0.09	-0.13	-0.08	-0.04	-0.03	-0.18	1.88	1.14	0.74	60	40	0.37
181	C_6D_6	0.05	-0.41	-0.41	-0.41	0.06		-0.09	-0.03		-0.09	1.99	1.18	0.81	59	41	0.27
182	C_6D_6	0.06	-0.39	-0.39	-0.39	0.08	-0.11	-0.08	-0.03	+0.02	-0.13	1.86	1.11	0.75	60	40	0.25
175	C_6D_6	0.05	-0.39	-0.39	-0.39	0.08		-0.09	-0.03		-0.14	2.02	1.12	0.90	55	45	0.30
176	C_6D_6	0.09	-0.38	-0.38	-0.56	0.08		-0.10	-0.03		-0.16	1.91	1.23	0.68	64	36	0.34
180	C_6D_6	0.18	-0.42	-0.66	-0.66	0.08		-0.09	-0.04		-0.15	1.89	1.56	0.33	82	18	0.33
175	MNDO	0.24	-0.33	-0.33	-0.33	0.12	-0.19	-0.15	-0.03	-0.02	-0.25	1.98	0.75	1.23	38	62	0.41
176	MNDO	0.11	-0.28	-0.28	-0.23	0.09	-0.23	-0.21	0.00	0.00	-0.33	2.04	0.68	1.36	33	67	0.68
180	MNDO	0.16	-0.19	-0.48	-0.52	0.04	-0.25	-0.18	-0.01	0.01	-0.38	1.80	1.03	0.77	57	43	0.77

a) Die Ladungsdichten aus den ^{13}C-Verschiebungen ergeben sich aus der Formel[234]: $\rho = \frac{\delta(ppm) - 134.1}{153.7}$

b) MNDO-Berechnungen vgl. Kap. D.1.f



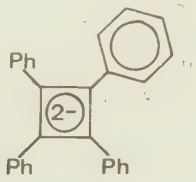
183

Tab. 13 ^{13}C-Verschiebungen des Dianions 183 und Ladungsdichten

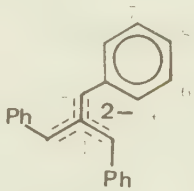
	C^1	C^2	$C^{2'}$	C^3	C^4	C^5	$C^{3'}$	$C^{4'}$	$C^{5'}$	$C^{6'}$
δ_{THF}	146.5	81.3	71.5	130.0	110.5	112.4	141.1	111.6	127.2	101.7
		83.5		132.0	112.4	113.8		118.4	128.9	
$\delta_{C_6D_6}$	146.2	76.8	66.8	130.9	112.8	115.2	137.4	110.8	127.4	106.4
		82.1		131.9	113.6	115.2		120.2	128.2	
ρ_{THF}	0.08	-0.34	-0.41	-0.03	-0.15	-0.14	0.05	-0.15	-0.04	-0.21
		-0.33		-0.01	-0.14	-0.13		-0.10	-0.03	
$\rho_{C_6D_6}$	0.08	-0.37	-0.44	-0.02	-0.14	-0.12	0.02	-0.15	-0.04	-0.18
		-0.34		-0.01	-0.13	-0.12		-0.09	-0.04	
ρ_{MNDO}	0.04	-0.26	-0.24	-0.10	-0.09	-0.18	0.07	-0.24	-0.01	-0.34
		-0.22		-0.07	-0.06	-0.14		-0.19	+0.01	

c) Y-Konjugation-cyclische Konjugation: ein Vergleich

Ein direkter Vergleich zwischen Hückel-Aromaten und Y-Systemen läßt sich anstellen, wenn man die Dianionen 109 und 175 betrachtet. Ein erster Hinweis auf die Bevorzugung der Y-Konjugation ergibt sich bereits bei der Synthese. So konnte 109 nur durch Verwendung der sehr starken Base Trimethylsilyl-methyl-kalium erhalten werden,[232] während die Erst- und Zweitdeprotonierung von 165 bereits mit BuLi/TMEDA gelingt. Die besondere Stabilität des Y-Grundkörpers ergibt sich durch einen Vergleich der aus den ^{13}C-Daten empirisch ermittelten Ladungen für 109 und 175 (Tab. 14).



109



175

Tab. 14 Vergleich der empirisch[234] ermittelten Ladungen für 109 und 175

	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8
ρ_{109}	-0.16		0.05	-0.07	-0.07	-0.04	-0.04	-0.14
ρ_{175}	0.08	-0.34	0.10	-0.08	-0.11	-0.04	-0.04	-0.18

Dabei stellt man fest, daß die benzylischen Kohlenstoffatome C^2 in 175 erheblich mehr negative Ladung (-0.34) tragen als die Ringkohlenstoffatome in 109. Die Ladung pro Phenylring ist in beiden Dianionen etwa gleich, doch besitzt 109 vier Phenylreste, während es bei 175 nur drei sind. Dieser Befund zeigt an, daß das Y-System von 175, das 47% der Gesamtladung trägt, ein schwächerer Donor ist als das Cyclobutadiensystem von 109, in dem sich nur 36% der Gesamtladung befinden. Die verschiedenen Gegenionen (Li^+ bzw. K^+) sollten erfahrungsgemäß[206,246] das Ergebnis dieses Vergleichs nicht entscheidend beeinflussen. Dianionen scheinen also, wie durch MNDO-Berechnungen erwartet, Y-Konjugation der cyclischen Konjugation vorzuziehen.

d) Konformationsanalyse

Wie bereits in Kap. D.1.a. erwähnt, ergab das Aufarbeiten von 176 mit D_2O ausschließlich zweifach deuterierte Ausgangsverbindungen zurück. Überraschend war jedoch der hohe Anteil an trans-Produkt 171. Deshalb wurde das Dianionensalz 176 $2(Li^+ \cdot TMEDA)$ unter verschiedenen Bedingungen hydrolisiert um somit etwas über die Konformation der Verbindung aussagen zu können (Tab. 15). Die Reaktionen in Pentan sind dabei heterogen. Tiefe Temperaturen und unpolare Lösungsmittel führen zu einem großen trans: cis (171:170) Verhältnis, wobei aber der Anteil an Dibenzylethylen 164 ebenfalls zwischen 7 und 15% variiert. Das Hauptprodukt (70-82%) ist jedoch immer das trans Isomer 171. Dies weist auf starke geometrische Bevorzugung des ursprünglichen Dianions 176 hin. Sehr langsame Zugabe einer 10%-igen wässrigen THF-Lösung zu einer Dianionenlösung in THF bei -90°C ergibt Produkte, welche ungefähr dem 53:47:0 Verhälnis entsprechen, welches bei der Hydrolyse von 1,3-Diphenyl-2-methylallyllithium erhalten wurde.[148] Die wahrscheinliche Reaktionsfolge ist in Abb. 31 gezeigt. Nimmt man an, daß dabei das gebildete Monoanion bei tiefen Temperaturen nicht isomerisiert, wie es auch durch frühere Ergebnisse angezeigt wird,[148,245,247] und das schnelle Abfangen mit HCl-Gas die nachfolgende basenkatalysierte Isomerisierung verhindert, so

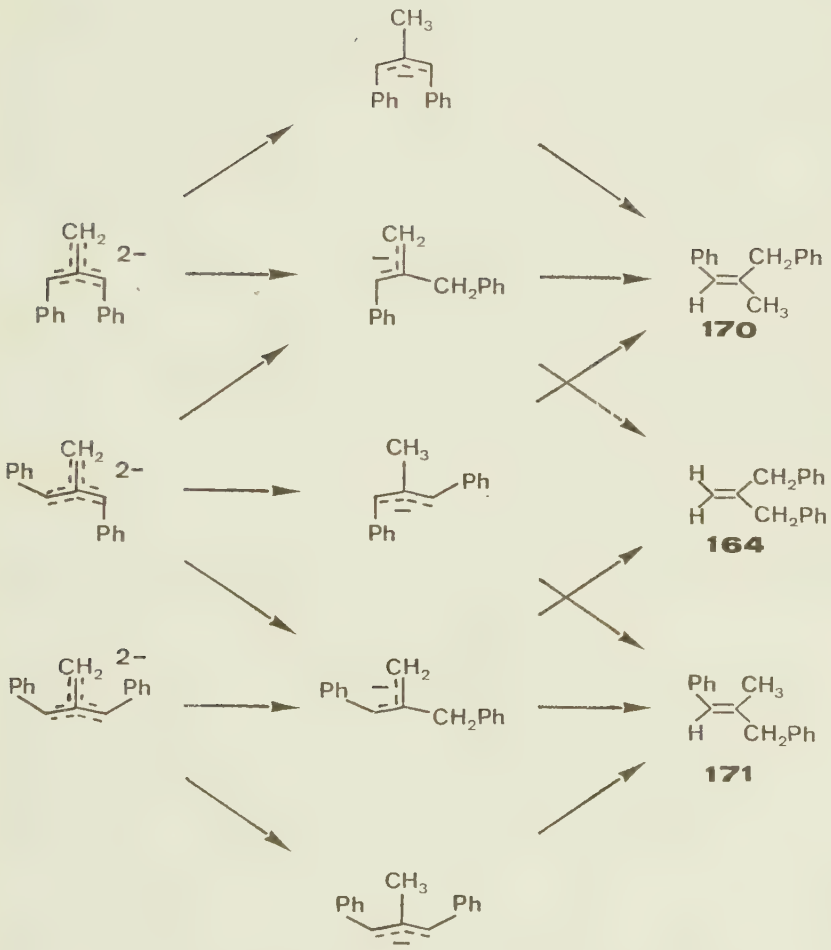


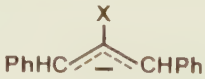
Abb. 31 Mechanismus der Protonierung von 176 2(Li^+·TMEDA)

Tab. 15 Hydrolyseprodukte von 176 2(Li^+·TMEDA).

Lsgm.	Temperatur	Abfangreagens	171	170	164
Pentan[a)]	20°C	H_2O	79%	9%	12%
Pentan[a)]	-90°C	HCl-Gas	80%	5%	15%
THF	20°C	H_2O	70%	19%	11%
THF	-90°C	HCl-Gas	82%	10%	8%
THF	-90°C	10% H_2O/THF langsame Zugabe	67%	31%	2%
Benzol	20°C	H_2O	75%	18%	7%

a) Heterogene Reaktion
Die Angaben in % bezeihen sich auf das Verhältnis der Produkte

Tab.16 Konformationen von 1,3-Diphenylallylanionen 184 in %



184

X	exo, exo	exo, endo	endo, endo
CH_2^-	∿100		
H[a)]	∿100		
CH_3[a)]	14	86	
C_2H_5[a)]	12	82	6
Ph[a)]		72	28
^tBu[a)]			≥96

a) vgl. Zitat 148

sollte die Reaktion mit HCl bei -90°C einen guten Hinweis auf die Stereochemie des Dianionensalzes liefern. Wie dabei in Abb.31 gezeigt, können die Ergebnisse nur erklärt werden, wenn 176 bevorzugt die exo, exo-Konformation 177 besitzt.[248] Dies weicht allerdings vom Verhalten der 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen ab. Nur der Grundkörper (184, X=H) aber keine der in 2-Stellung substituierten Verbindungen zeigt solch eine starke Bevorzugung der exo, exo-Konformation.[148] Bereits eine Methylgruppe in der 2-Position schiebt das Konformationsgleichgewicht in Richtung des exo, endo-Isomers (86%). Wachsende sterische Ansprüche von X führen zu einer Bevorzugung der endo Phenylgruppen (Tab. 16). Verbindung 176 solte aufgrung der NMR-Spektren (mindestens C_2-Symmetrie vgl. Kap. D.1.a.) und der Abfangprodukte in der exo, exo-Konformation vorliegen.

Die Ursache der exo, exo-Anordnung in 176 dürfte sterisch begründet sein. Während Allylanionen CCC-Winkel von etwa 130° besitzen[147,249] und somit bei großen exo-Substituenten an den endständigen Atomen und sperrigen Gruppen an C^2 sehr stark sterischen Einflüßen ausgesetzt sind, besitzen Trimethylenmethandianionen CCC-Winkel von 120°. Diese Winkel können jedoch durch sterische Wechselwirkung aufgeweitet werden. Die Spannung in 177 vermindert sich durch den vergrößerten Winkel ($C^{2'}C^1C^2$=122° MNDO-Wert vgl. Kap. D.1.f.). In 178 arbeitet die Aufweitung der beiden Winkel gegeneinander und 179 ist ebenfalls nicht begünstigt, da hier die beiden Phenylringe diesem Prozess entgegenwirken.

e) Rotationsbarrieren

Bei der Analyse der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurde bereits gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen die ortho- und meta-Kohlenstoffsignale jeweils getrennt zu beobachten sind. Beim Erwärmen erfolgt jedoch Koaleszenz und ermöglicht die Bestimmung von Rotationsbarrieren. Diese werden dabei nach folgender Gleichung bestimmt:[235]

T_c in K; $\Delta\nu$ Differenz der chemischen Verschiebungen in Hz

$$\Delta G^{\neq} = 4.57T_c(9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta\nu})\ \text{cal/mol}$$

Die damit erhaltenen Werte sind in Tab. 17 gezeigt.

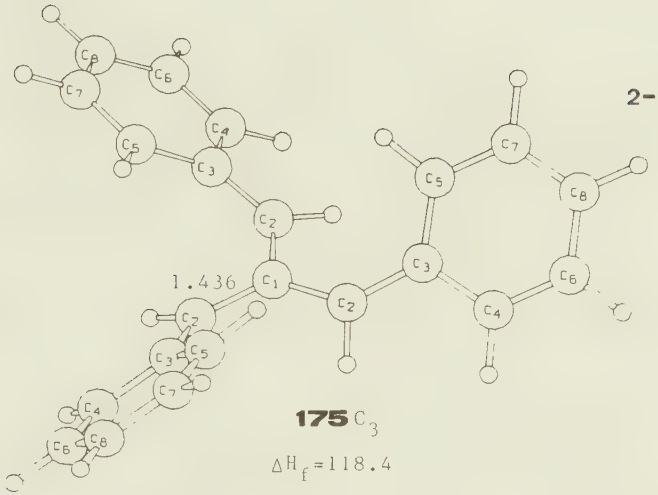
Tab. 17 Rotationsbarrieren für die Dianionen 175, 176 und 183 in d_8-THF

Vbdg.	175	176	183(C^1-$C^{2'}$)	183($C^{2'}$-$C^{3'}$)
ΔG (kcal/mol)	11.0	10.9	13.0	15.5

Die Phenylrotationsbarrieren von 10.9 bzw. 11.0 kcal/mol für 176 und 175 könnendabei mit 11.9 und 19.0 kcal/mol für die entsprechenden Rotationen in 1-Phenylallyllithium[241] und in Benzyllithiumderivaten[243] verglichen werden. Da ein endständiger Kohlenstoff im Trimethylenmethan formal die Ladung -2/3, im Allylanion -1/2 und im Methylanion -1 haben sollte, würde man für 175 und 176 etwa eine Rotationsbarriere von 16 kcal/mol erwarten. Die gemessenen Barrieren sind jedoch deutlich niedriger. Dies läßt vermuten, daß die Konjugation mit den Phenylgruppen in Y-aromatischen Dianionen weniger bedeutend ist als in den obigen Phenylallyl- und Benzylsystemen. Anders verhält sich jedoch das Dianion 183. Obwohl der Wert von 15.5 etwa den erwarteten 16 kcal/mol entspricht, liegt die Rotationsbarriere um die C^1-$C^{2'}$-Bindung mit 13.0 noch deutlich darunter. Dieses System zeigt also mehr das Verhalten eines Indenylanions, welches mit einem Benzylanion gekoppelt ist (vgl. auch Röntgenstruktur Kap. E)

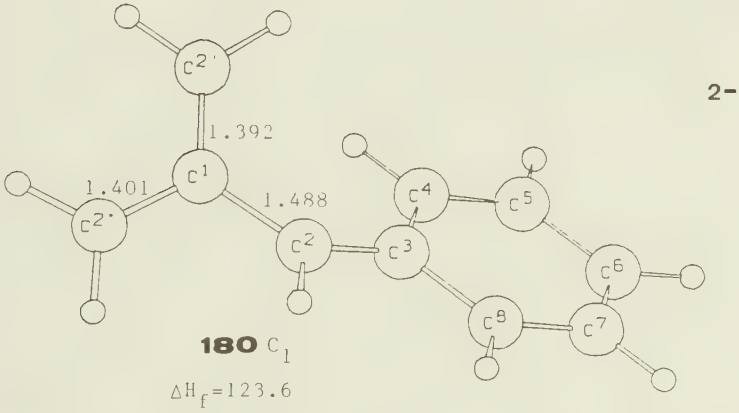
f) MNDO-Berechnungen

MNDO[96] optimierte Geometrien und Standarbildungsenthalpien für 175, 177-179, 180 und 183 sind in Abb. 32 gezeigt. So besitzt 175 eine C_3-Struktur, in der die drei Benzylidengruppen 23° aus der C_4-Ebene und die Phenylringe um weitere 19° aus der ekliptischen Konformation mit der C^1-C^2-Bindung herausgedreht sind.



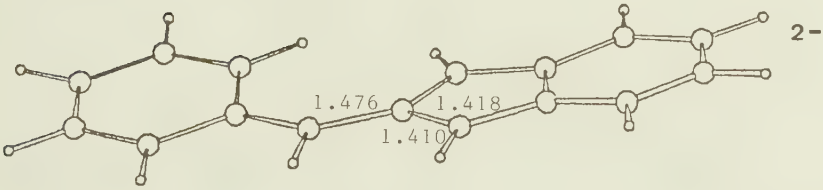
175 C_3

$\Delta H_f = 118.4$



180 C_1

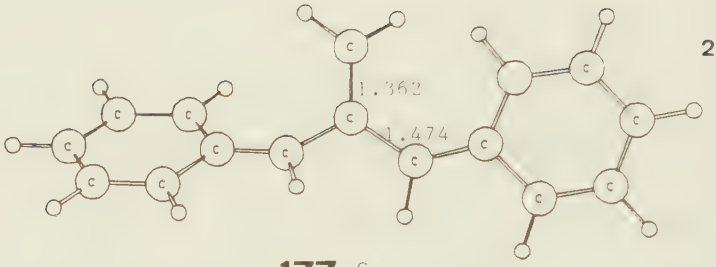
$\Delta H_f = 123.6$



183 C_1

$\Delta H_f = 99.1$

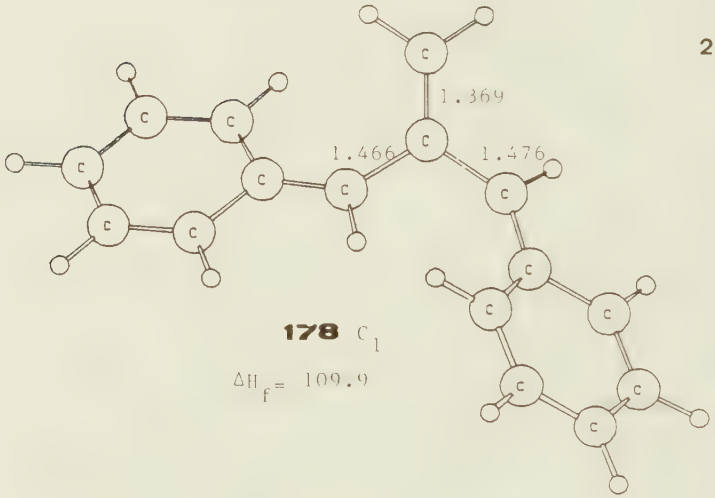
Abb. 32 MNDO optimierte Dianionengeometrien (Bindungslängen in Å; Standardbildungsenthalpien in kcal/mol)



2-

177 C_2

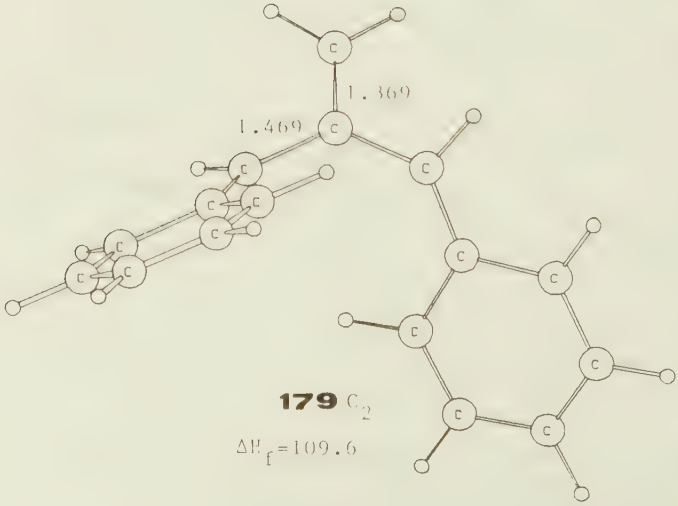
$\Delta H_f = 104.8$



2-

178 C_1

$\Delta H_f = 109.9$



2-

179 C_2

$\Delta H_f = 109.6$

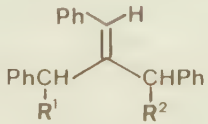
Diese Verdrillung reduziert sterische Wechselwirkung, ohne die Π-Stabilisierung erheblich zu mindern. Die C_3-Struktur ist dadurch um 13.3 kcal/mol stabiler als diejenige mit C_{3h}-Geometrie. Ein Vergleich von 177-179 zeigt, daß die exo, exo-Konformation 177 die stabilste ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Messungen überein. Da die C^1-CH_2-Bindung wesentlich kürzer als die C^1-Benzyliden-Bindung ist, zeigt dies eine bevorzugte Ladungsdelokalisierung an den Phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen an. Diese Interpretation wird durch die Ladungsdichten (vgl. Tab. 12) bestätigt, obwohles hier , wie bereits erwähnt, Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten gibt. Für 180 und 183 findet man die gleichen Verschiebungen. In allen Fällen beobachtet man wie in 175, daß die Benzylidengruppen aus der zentralen C_4-Einheit abknicken und nochmals aus der Überlappung mit der C^1-C^2-Bindung herausdrehen. Diese Verdrillung wurde auch von Boche[226,232] für das Tetraphenylbutadiendianion 109 gefunden.

g) Abfangreaktionen

Da für die synthetische Verwendbarkeit Y-konjugierter Dianionen nur wenig Beispiele[80,216] bekannt sind, wurde das Verhalten gegenüber verschiedenen Abfangreagentien untersucht. Als Testsubstanz wurde das Dianionensalz 175 2(Li^+·TMEDA) ausgewählt, da es gut zugänglich ist und die erwarteten Produkte nur als Diastereomere anfallen konnten. Die Reaktionen zum Nachweis des Dianions mit D_2O und Trimethylsilylchlorid sind bereits in Kap. D.1.a. beschrieben. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Olefin. Die Kristalle 175 2(Li^+·TMEDA) wurden 24 h bei RT stehen gelassen, die überstehende Lösung abpippettiert und dann zweimal mit Pentan gewaschen. Das Dianionensalz wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt und das Abfangreagens im gleichen Lösungsmittel bis zur Entfärbung zugetropft (Tab. 18).

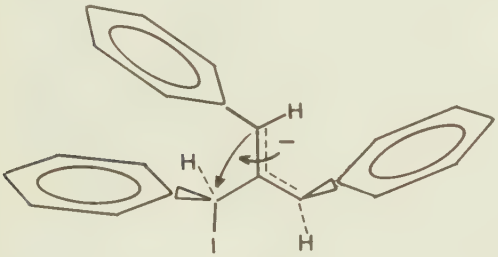
Tab. 18 Abfangprodukte von 175 $2(Li^{+}\cdot TMEDA)$ mit verschiedenen Elektrophilen

Abfangreagens	Produkte	R^1	R^2	Lsgm.	Temp.	Ausbeute	Bemerkung
D_2O	175a	D	D	Hexan	0°C	95%	
$(CH_3)_3SiCl$	175b	$(CH_3)_3Si$	$(CH_3)_3Si$	Hexan	-10°C	89%	
I_2	175c	Ringschluß		Hexan	0°C	44%	Dimer 175d 24%
I_2	175c			THF	0°C	0%	Dimer 175d 49%
CH_3I	175e	CH_3	CH_3	Pentan	+20°C	64%	
$(CH_3)_2SiCl_2$	175f	$(CH_3)_2SiOH$	H	Ether	-30°C	84%	
$Br(CH_2)_3Br$	175g	$-CH_2-CH_2-CH_2-$		Ether	-30°C	78%	
$Br(CH_2)_2Br$	175c	Ringschluß		Ether	-30°C	70%	
$(CH_3S)_2$	175h	SCH_3	SCH_3	Ether	-30°C	72%	
Cl_2	175h	nicht identifizierte Produkte		Ether	-30°C		

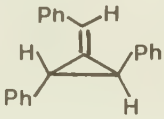


175x

Wie Tab. 18 zeigt verlaufen die angegebenen Abfangreaktionen in ausgezeichneten Ausbeuten, obwohl diese auf eingesetztes Olefin bezogen wurden. Sehr interessant erwies sich dabei die Reaktion mit Iod. Die entstandene Dreiringverbindung 175c fiel nämlich isomerenrein an. Es handelt sich nach Analyse der NMR-Kopplung (^3J=6Hz, vgl. Zitat 250) wahrscheinlich um die Enantiomeren 175c, wobei die Phenylreste im Dreiring trans zueinander stehen.



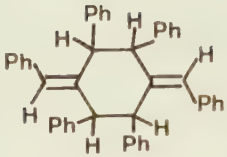
185



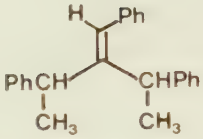
175c

Das ^{1}H-NMR zeigt keinen Hinweis auf die Verbindung mit cis-Anordnung. Der Reaktionsablauf kann dabei auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Entweder handelt es sich um eine Radikalreaktion, in der das Dianion durch Iod oxidiert wird, oder Iod fungiert zuerst als I^+-Quelle, wobei dieses jedoch in einer Art 'Favorski-Reaktion' wieder verdrängt wird. Da es in früheren Versuchen jedoch niemals gelungen war, das Radikalanion von 175 zu erhalten (Kap. C.3.b.) dürfte der zweite Weg der wahrscheinliche sein. Eine mögliche Zwischenstufe dieser stereospezifischen Ringschlußreaktion ist die Verbindung 185. Dieses Modell erklärt die Stereoselektivität der Reaktion unter der Annahme, daß die S_{N2}-Reaktion nur bei einer trans-Anordnung der Phenylgruppen (sterisch begünstigt) erfolgen kann.

Neben dieser Ringschlußbildung bei der heterogenen Reaktion in Pentan trat auch noch ein Gemisch aus mindestens vier Isomeren



175d

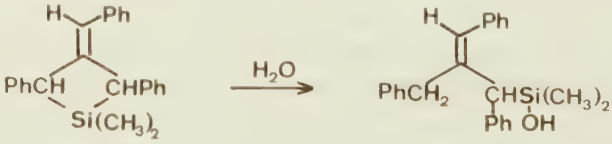


175e

175d auf. Eine weitere Auftrennung mittels Kristallisation oder HPLC erwies sich als nicht möglich. Führt man die Reaktion homogen in THF aus, so zeigte sich sogar dieses Gemisch an Dimeren als das einzig entstandene Produkt. Die Bildung von 175c konnte mittels NMR nicht nachgewiesen werden.

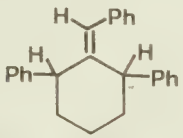
Methyliodid, welches von Bates[80] bei der Oxidation von Xylol-dianionen verwendet wurde, führte nicht zu einer Radikalreaktion. Vielmehr entstand in guter Ausbeute die Verbindung 175e als Diastereomerengemisch.

Dimethyldichlorsilan ergab nach der wässrigen Aufarbeitung nicht den Vierring 186, sondern es wurde die Verbindung 175f isoliert. 186 könnte zwar beim Aufarbeiten gebildet worden sein, denn die tiefrote Dianionenlösung war vollständig entfärbt, die starke Ringspannung und die entstehende stabile Silicium-Sauerstoff-Bindung führen zum Produkt 175f.

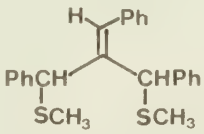


186 **175f**

Cyclisierung zum Sechsring 175g erfolgte bei der Reaktion mit 1,3-Dibrompropan. Verwendet man 1,2-Dibromethan, so erhält man nicht den analogen 5-Ring, sondern vielmehr das bereits bekannte Produkt 175c. Auch hier wurden die gleichen Isomeren identifiziert. Es gab ebenfalls keinen Hinweis auf cis-Isomere wie im Falle der Iodreaktion.



175g



175h

Reaktion mit Dimethyldisulfid ergab in glatter Reaktion und guter Ausbeute die Verbindung 175h. Ein Diastereomer konnte dabei teilweise durch Umkristallisieren aus Ether abgetrennt werden.

Aufarbeiten mit Cl_2-Gas, welches durch die Dianionenlösung geleitet wurde, ergab trotz analoger Entfäfbung der Lösung nur ein unattraktives Produktgemisch, welches nicht weiter identifiziert wurde.

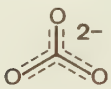
Zusammenfassung

1) Die Y-Konjugation spielt eine sehr wichtige Rolle bei der Stabilisierung von Trimethylenmethandianionen. Dies wird durch ^{13}C-chemische Verschiebungen und Rotationsbarrieren deutlich.
2) Das Dibenzylethylendianion liegt fast ausschließlich in der exo, exo-Konformation vor im Gegensatz zu 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen.
3) Trimethylenmethandianionen lassen sich für die organische Synthese gut einsetzen. Die Ausbeuten sind hoch und die Abfangprodukte zeigen eine überraschende Stereospezifität, die weitere Aufmerksamkeit verdient.

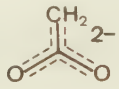
2. Heteroatomsubstituierte Y-Systeme

a) Dibenzylketon

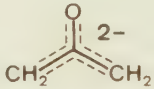
Die in Kap. D.1 beschriebenen Trimethylenmethan-Dianionen sind nicht die einzigen Vertreter der Y-Konjugation. Vielmehr existiert eine große Anzahl Y-konjugierter Dianionen 187-189, 103 wenn man Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt.[57,216,251-258]



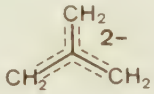
187



188

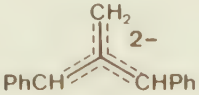


189

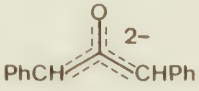


103

Das Carbonatdianion 187 ist dabei sicher das stabilste Mitglied der Serie, aber sogar das unsubstituierte Trimethylenmethan-Dianion 103 ist relativ leicht zu synthetisieren.[216] Hier soll nun über das Diphenylaceton-Dianion 190, einem substituierten Vertreter der Verbindung 189, berichtet werden. Wie bei der Untersuchung der Trimethylenmethandianionen-Derivate wurden wiederum Phenylgruppen als Sonde verwendet, um den Effekt, welchen der Ersatz einer Methylengruppe durch Sauerstoff hat, zu untersuchen. Auch sollte überprüft werden, ob die Y-Konjugation auch hier ein wesentlicher Grund für die Stabilität des Dianions ist.



176



190

Das Dilithiumsalz der Verbindung 190 konnte zusammen mit zwei Molekülen TMEDA kristallin erhalten werden. Die Darstellung erfolgte durch schrittweise Metallierung von Dibenzylketon ähnlich wie bei verwandten Dianionen.[257] Um jedoch ein reines Dilithiumsalz zu erhalten, wurde für den ersten Schritt Lithiumhydrid mit einem Äquivalent TMEDA verwendet. Diese Kombination ist effektiver als Lithiumhydrid allein und gibt sogar in Hexan eine langsame aber saubere Deprotonierung des Ketons zum Lithiumenolat. Die zweite Metallierung erfolgte dann mit BuLi/TMEDA. Das erhaltene rote Pulver wurde aus Ether umkristallisiert.

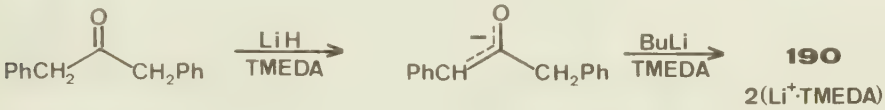
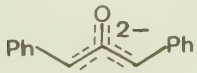
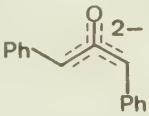


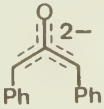
Abb. 33 zeigt das ^{1}H-NMR von 190 in d_8-THF bei -90°C und +20°C. Ähnlich wie bei 176 zeigt das Spektrum nur ein Signal bei δ=4.30 ppm für die benzylischen Protonen bei RT. Die para-Protonen erscheinen bei 5.80, die ortho bei 6.60 und die meta-Protonen bei 6.90 ppm. Integration ergibt, daß zwei Moleküle TMEDA gebunden sind. Betrachtet man nun aber das Spektrum bei -90°C, so findet man zwei zusätzliche peaks gleicher Intensität für die benzylischen Protonen. Diese stammen von einer unsymmetrischen Spezies (65% bei -90°C), bei welcher es sich um das exo, endo-Isomer 192 handeln muß. Das restliche Signal bei 4.30 ppm entspricht dann einer symmetrischen Verbindung (35% bei -90°C), welche vermutlich das exo, exo-Rotamer 191 ist. Das endo, endo-Isomer 193 erscheint unwahrscheinlich, betrachtet man die bevorzugte Stereochemie von 176 und 2-substituierter 1,3-Diphenylallylanionen.



191



192



193

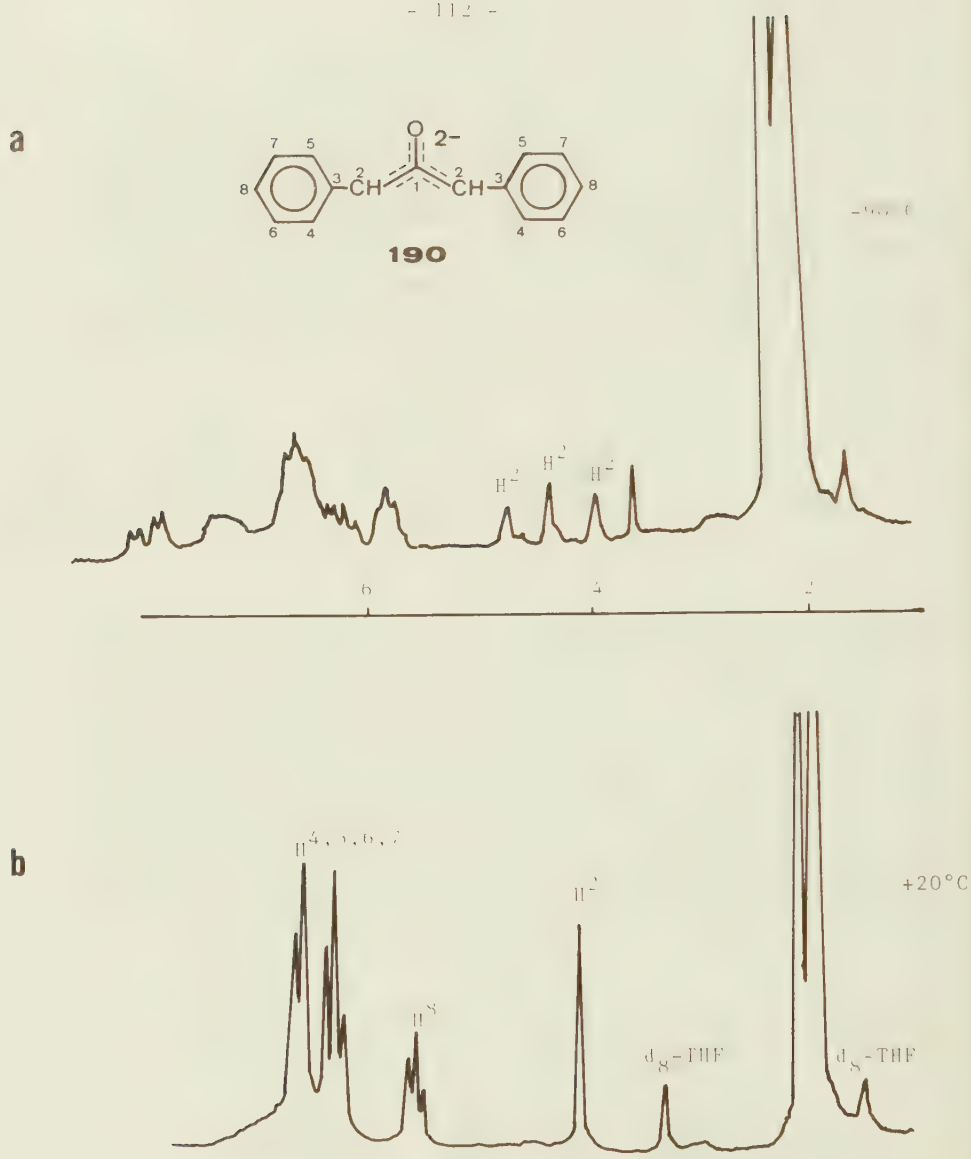


Abb. 33 ^{1}H-NMR von 190 in d_8-THF bei -90°C (a) und +20°C (b)

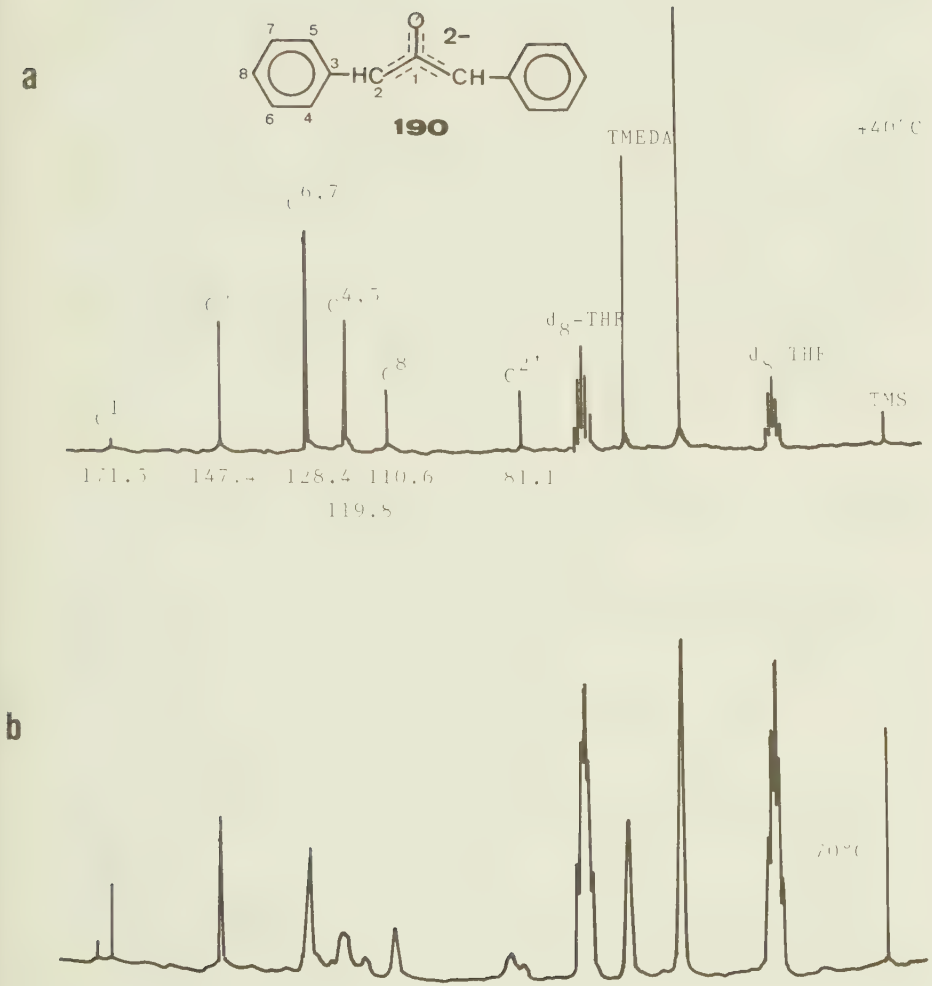


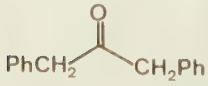
Abb. 34 ^{13}C-NMR von 190 in d_8-THF bei +40°C (a) und -70°C (b)

Aus dem ^{1}H-NMR ergibt sich für die Rotationsbarriere der Benzylidengrppe ein Wert von 10.6 kcal/mol. Die Phenylrotationsbarriere dürfte einen ähnlichen Wert besitzen, wenn sie auch nicht aus dem Spektrum bestimmt werden kann.

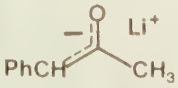
Abb. 34 zeigt das ^{13}C-NMR bei +40°C und -70°C. Dabei werden die Ergebnisse des Proton-NMR bestätigt. Wiederum findet man bei +40°C nur ein Signal für C^{1}=171.5, C^{3}=147.4, $C^{4,5}$=119.8 und C^{2}=81.1 ppm, welche jedoch bei -70°C deutlich aufspalten. Die meta-Kohlenstoffatome findet ergeben ein Signal bei $C^{6,7}$=128.4 und die para bei 110.8 ppm. Die Benzylidenrotationsbarriere,[235] welche anhand des zentralen Kohlenstoffatoms bestimmt wurde, beträgt 10.6 kcal/mol, und für C^{2} wurde ein Wert von 11.3 kcal/mol ermittelt, woraus sich insgesamt 10.8±0.5 kcal/mol ergibt.

Um etwas über die Stärke der C=O-Bindung in 190 aussagen zu können wurde versucht ein IR-Spektrum der Dianionenkristalle von 190 und 176 aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurden ein paar Kristalle in der Glove-Box mit Nujol zwischen NaCl-Platten verrieben. Der Doppelbindungsbereich der erhaltenen Spektren ist in Abb. 35 gezeigt. Die C=C-Streckschwingung von 176 erscheint bei 1580 cm^{-1} und die C=O bei 1550 cm^{-1}. Diese Werte sind mit ähnlichen Verbindungen in Tab. 19 verglichen.

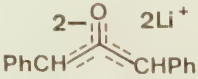
Tab.19 Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen



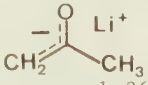
ν(CO) 1720 cm^{-1} 259)



1585 cm^{-1} 260)



1550 cm^{-1}



1610 cm^{-1} 261)

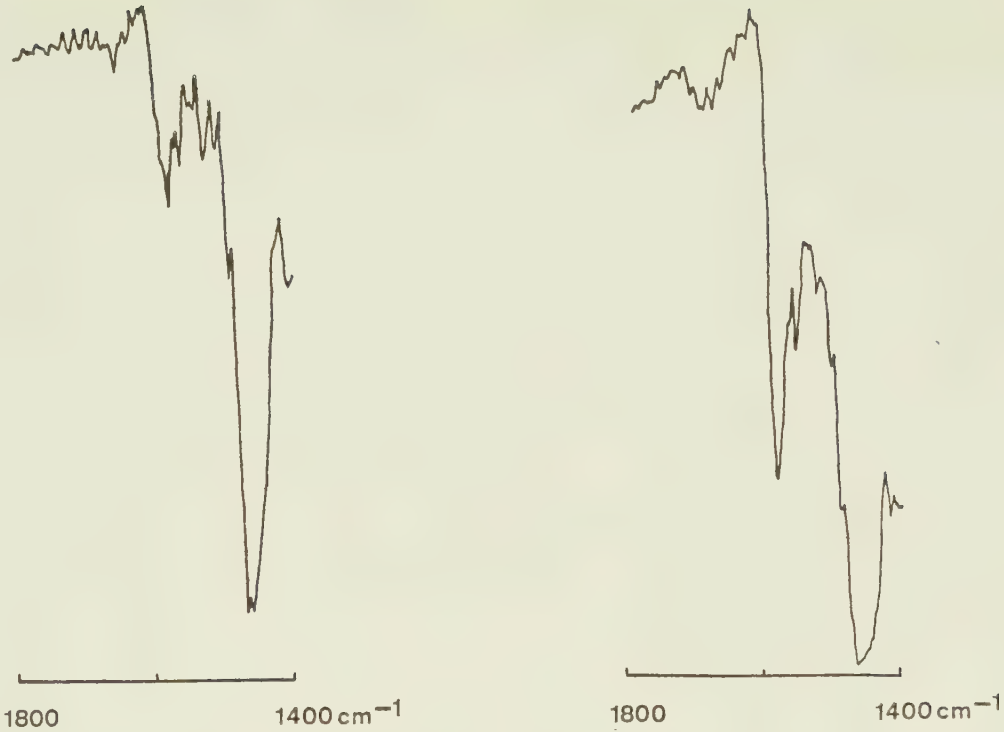
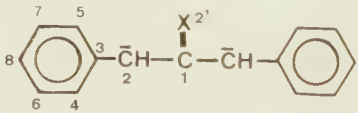


Abb. 35 IR-Spektren (Ausschnitt) von 176 2(Li^+·TMEDA) (a) und 190 2(Li^+·TMEDA) (b) in Nujol

Die Frequenz der CO-Streckschwingung von 190 zeigt eine Schwächung der CO-Bindung im Vergleich zu Enolaten. Diese Verschiebung ist jedoch nicht sehr groß, so daß die CO-Bindung noch einigen Doppelbindungscharakter zurückbehält. Für die CC-Streckschwingung lassen sich leider keine vergleichbaren experimentellen Daten finden.

Die Ladungsdichten, welche für 190 aus den ^{13}C-Spektren[234] und MNDO-Berechnungen (s.u.) ermittelt wurden sind in Tab. 20 zusammengefaßt und mit den Daten für 176 verglichen.

Tab. 20 Vergleich von ^{13}C- und MNDO-Ladungsdichten für 190 und 176



X	C^1	C^2	$C^{2'}$	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8
CH_2	0.12	-0.36	-0.54	0.09	-0.13	-0.08	-0.04	-0.03	-0.18
O	0.25	-0.34		0.09	0.09		-0.04		-0.16
MNDO									
CH_2	0.11	-0.28	-0.23	0.09	-0.23	-0.21	0.00	0.00	-0.33
O	0.37	-0.37	-0.48	0.12	-0.24	-0.17	0.02	0.00	-0.31

Für 190 ergibt sich eine Ladung von -0.67 pro Benzylidengruppe im Vergleich zu -0.73 in 176. Dies ist eine überraschend kleine Differenz wenn man die Elektronegativitäten für Kohlenstoff und Sauerstoff betrachtet und läßt vermuten, daß die Y-Konjugation bei der Ladungsdelokalisierung genauso effektiv wie eine normale Phenylkonjugation ist. Ebenso wie bei 176 sind die physikalischen Daten von 190 in Übereinstimmung mit einem beträchtlichen Stabilisierungsanteil

durch Y-Konjugation, welches auch die relativ leichte Zugänglichkeit dieser Verbindungen vermuten läßt.

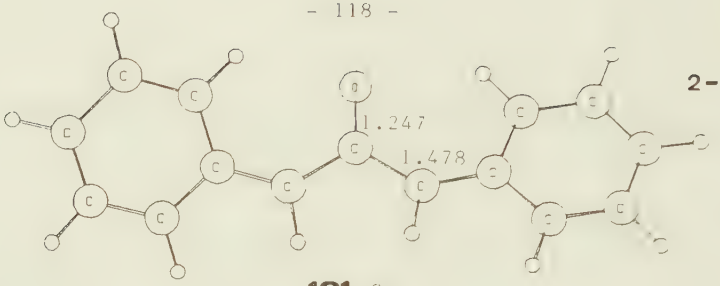
MNDO-Berechnungen

Die MNDO optimierten Geometrien und Standardbildungsenthalpien für 191-193 sind in Abb. 36 gezeigt. Wiederum ist das exo, exo Konformer 191 wie bei 176 das stabilste Isomer, während jedoch in Lösung das exo, endo Isomer 192 bevorzugt ist. Ebenso wie bei 176 finden sich Abweichungen in den Ladungsdichten, welche bereits in Kap. D.1.b. diskutiert wurden. Die Ladung jeder Benzylidengruppe beträgt -0.97 und ist somit beträchtlich höher als aus den ^{13}C-Daten (-0.67 vgl. Tab. 19) ermittelt. Para-Kohlenstoffatome tragen wie in 176 zu viel negative Ladung. Alle drei Isomeren haben in Übereinstimmung mit den IR-Daten verkürzte CO-Bindungen (1.25Å).

^{1}H-, ^{13}C- und IR-Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Y-Delokalisierung im Dianion 190 ebenso wie im Trimethylenmethandianion-Derivat 176 sehr stark ausgeprägt ist. Delokalisierung durch die Methylengruppe von 176 scheint dabei ebenso wichtig wie durch Sauerstoff in 190 zu sein.

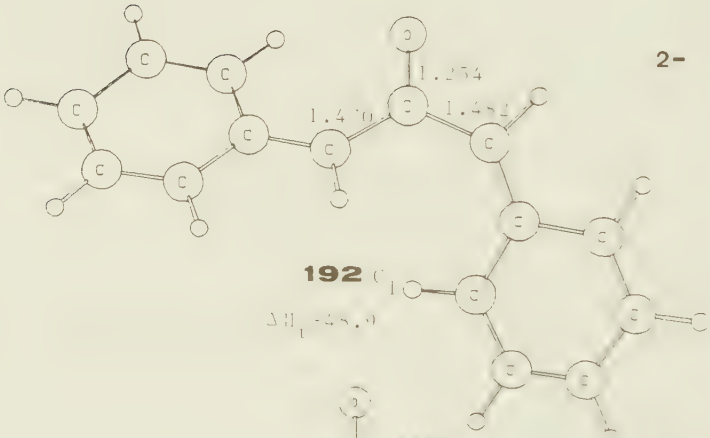
b) Dibenzylketon-phenylimin

Ein weiteres System mit einem Heteroatom, welches durch eine zweifache Deprotonierung zu einem Y-konjugierten Dianion führen könnte, ist das Dibenzylketonphenylimin 194[262] Umsetzung dieser Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol, Ether oder THF mit BuLi oder BuLi/TMEDA, ergab nach dem Aufarbeiten mit D_2O stets nur die monodeuterierte Ausgangsverbindung zurück. Behandelt man 2 mmol 194 in 5 ml Benzol mit 4 mmol BuLi/TMPDA (1:1 Mischung) 2 Tage bei RT und stellt dann die tiefrote Lösung in den Kühlschrank, so erhält man nach 3 weiteren Tagen orange Kristalle. Eine Lösung in d_8-THF ergibt, daß nur das Monoanion 195 gebildet worden ist (Vergleich der



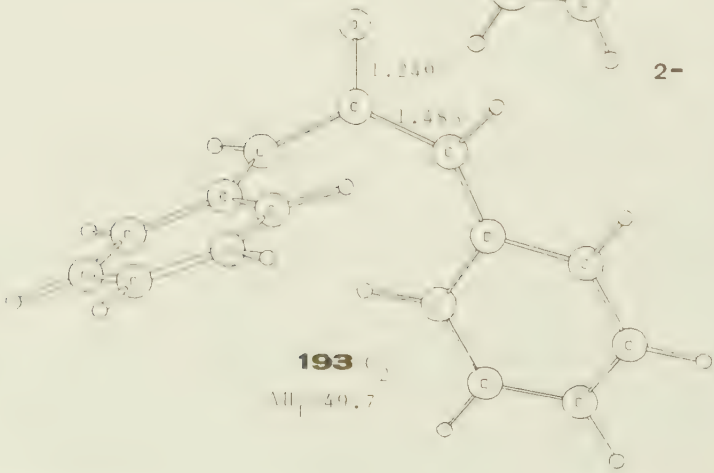
191 C_2

ΔH_f=46.5



192 C_1

ΔH_f=48.9

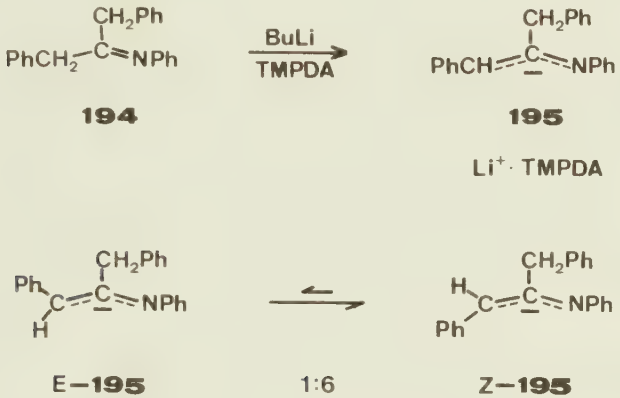


193 C_2

ΔH_f 49.7

Abb. 36 MNDO optimierte Geometrien der Konformationen des Dibenzylketondianions (Bindungslängen in Å; Standardbildungsenthalpien in kcal/mol)

NMR-Daten[263]). Dies liegt in dem bereits von Knorr[263,264] gefundenen E/Z-Gleichgewicht vor.



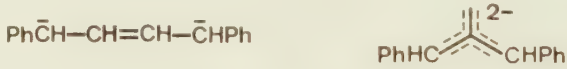
Umsetzung mit einem größeren Überschuß an Metallierungsmitteln oder Arbeiten in verdünnten Lösungen, wobei die Kristallisation des monometallierten Produktes vermieden wurde, ergab jedoch stets nur Monoanionenprodukte.

Die Ursache für die hier fehlende Zweitmetallierung könnte die besondere Stabilität des Monoanions sein. In der bevorzugten Z-Form ist das Lithiumion durch das Allylsystem und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms stabilisiert. Dazu kommt eine starke Stabilisierung des Anions durch die zwei Phenylgruppen an C^2 und N. Durch diese zwei Effekte könnte die Monolithiumverbindung energetisch so günstig liegen, daß eine Zweitmetallierung nicht mehr stattfindet. Die Stabilisierung des Lithiumions war zwar auch beim Dibenzylketon möglich, jedoch war dort nur eine stabilisierende Phenylgruppe im Monoanion vorhanden. Alkylsubstituenten am Stickstoff sollten die stabilisierende Wechselwirkung reduzieren und dann wie im Falle des Dibenzylketons eine weitere Metallierung zu Y-Systemen ermöglichen.

3. Linear konjugierte Dianionen

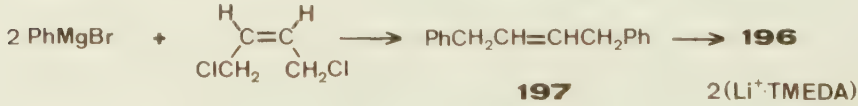
a) 1,4-Diphenyl-2-buten

In Kap. D.1. konnten die MNDO-Vorhersagen der relativen Stabilitäten von Y- und Hückel-Systemen (vgl. Kap. B) experimentell bewiesen werden. Y-konjugierte Dianionen zeigten sich stabiler als Cyclobutadiendianionen. Eine weitere Aussage der MNDO-Berechnungen war, daß Y-Konjugation ebenfalls stabiler als lineare Konjugation sein sollte. Um dies zu untersuchen, wurde das lineare Dianion 196[221] synthetisiert, welches ein Isomer der Y-konjugierten Verbindung 176 ist, und somit einen direkten Vergleich ermöglicht.



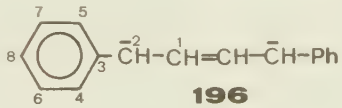
196 **176**

Reaktion von 2 mol Phenylmagnesiumbromid mit cis-1,4-Dichlor-2-buten ergibt ein Gemisch, welches zu 80% aus cis-197 und zu 20% aus trans-197 besteht.[265] Behandelt man 2mmol dieses in 50 ml Hexan mit 4 mmol BuLi/TMEDA, so erhält man eine tiefrote Lösung, aus der nach 3 Tagen schwarz-grüne Kristalle ausfallen (90%).



198

Aufarbeiten mit D_2O bei -90°C ergab ein Gemisch aus cis-197 (61%) mit je einem Deuteriumatom in benzylischer Position und 198 (39%), welches vor allem in der cis-Anordnung vorlag.[266-270] Eine Lösung in d_8-THF ergibt ein ^{1}H-NMR-Spektrum, welches nur aus breiten Bergen besteht. Das ^{13}C-NMR von 196 2(Li^+·TMEDA) ist ausschnittsweise in Abb. 37 gezeigt. Es enthält die bereits von Y-konjugierten Dianionen bekannten Signallagen für C^1=96.5, C^2=89.5, C^3=144.6, $C^{4,5}$=117.6, 109.6, $C^{6,7}$=128.7, 127.5 und C^8=102.7 ppm. Erhöht man die Temperatur, so erhält man keine schärferen Signale, sondern die anfangs tiefrote Lösung wird nun violett und zeigt bereits bei -50°C keinerlei ^{13}C-peaks mehr. Erneute Abkühlung auf -90°C führt zum gleichen ^{13}C-Spektrum zurück. Dieses Verschwinden der Signale zusammen mit der intensiven Violettfärbung deutet auf die Bildung eines Radikalanions hin, welches wie im Falle des Stilbendianions (vgl. Kap. B.3.b) mit dem Dianion im Gleichgewicht steht.



196

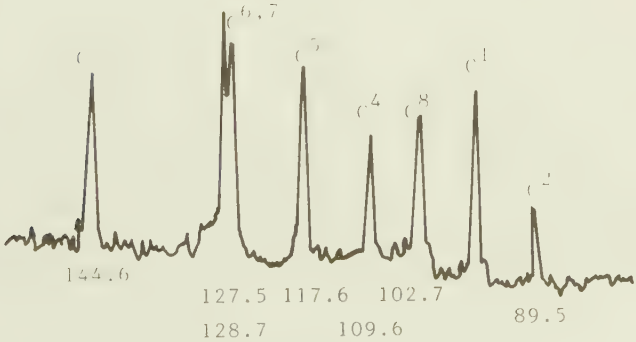


Abb. 37 ^{13}C-NMR von 196 (Ausschnitt) in d_8-THF bei -90°C

Zum Nachweis des Radikalanions wurde das ESR-Spektrum dieser Verbindung in THF vermessen. Das erhaltene Spektrum ist zusammen mit seiner Simulation in Abb. 38 gezeigt. Diese ergibt sich mit den in Tab. 21 angegebenen Kopplungskonstanten, welche in guter Übereinstimmung mit bereits früher gemessenen Werten[271] sind. Hier findet man also ein weiteres Beispiel für dieses Redoxverhalten eines Dianions.

Tab. 21 Kopplungskonstanten des 1,4-Diphenylbutadienradikalanions

	Diese Arbeit[a)]	Zitat 271
H^1	3.20 G	3.23 G
H^2	4.89 G	4.89 G
$H^{4,5}$	1.68 G	1.65 G
	1.93 G	1.93 G
$H^{6,7}$	0.50 G	0.50 G
	0.75 G	0.76 G
H^8	2.44 G	2.48 G

a) in THF bei -97°C

Während das Radikalanion eine trans-Struktur besitzen sollte, ist über die Geometrie des Dianions nichts bekannt. Deshalb wurde die cis- und trans-Anordnung von 196 mit MNDO berechnet. Dabei erwies sich die trans-Struktur (Abb. 39) mit einer Standardbildungsenthalpie von 89.5 kcal/mol um 3.1 kcal/mol stabiler als die cis-Struktur. Für das Dilithiumsalz (vgl. Kap. E) kehren sich jedoch diese Verhältnisse um.

Um die relativen Stabilitäten von 176 und 196 ermitteln zu können, wurden wiederum die Ladungsdichten[234] wie sie sich aus den ^{13}C-Daten bestimmen lassen miteinander verglichen. Tab. 22 zeigt die Werte zusammen mit den MNDO-Ladungen für die cis- und trans-

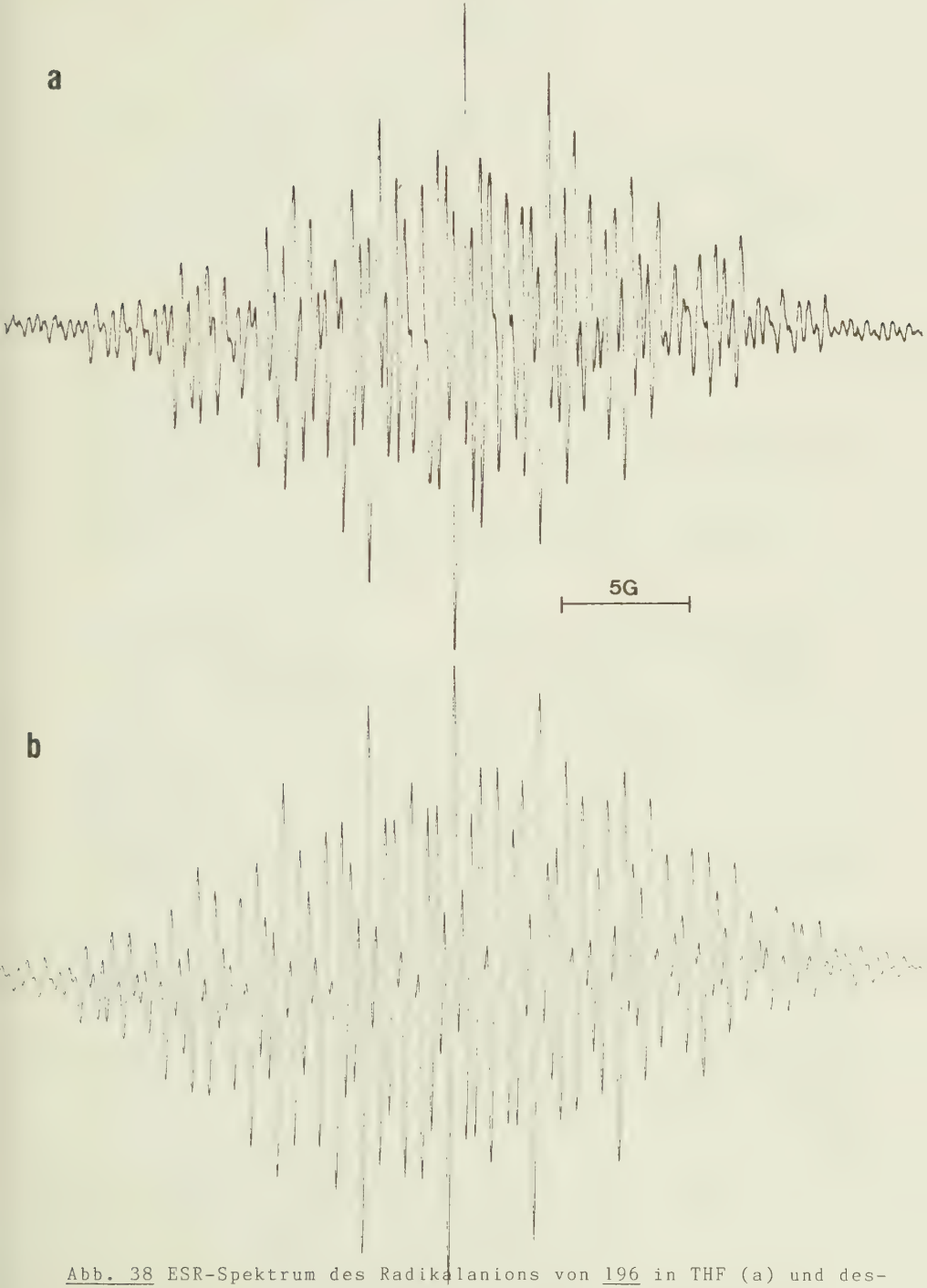


Abb. 38 ESR-Spektrum des Radikalanions von 196 in THF (a) und dessen Simulation (b) mit den in Tab. 21 angegebenen Werten

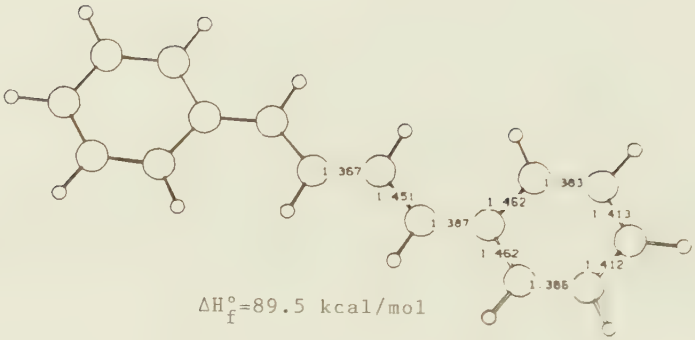
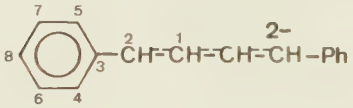
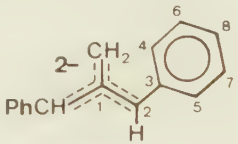


Abb. 39 MNDO optimierte Geometrie des trans-Dianions 196

Tab. 22 Vergleich der Ladungsdichten von 196 und 176



196



176

	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8
ρ_{emp} 196	-0.24	-0.29	0.07	-0.11	-0.16	-0.04	-0.04	-0.20
ρ_{emp} 176	+0.12	-0.36 -0.54	0.09	-0.13	-0.08	0.04	-0.03	-0.18
ρ_{MNDO} a)	-0.06	-0.26	0.07	-0.21	-0.22	0.03	0.03	-0.33
ρ_{MNDO} b)	-0.07	-0.27	0.07	-0.21	-0.22	0.00	0.00	-0.33

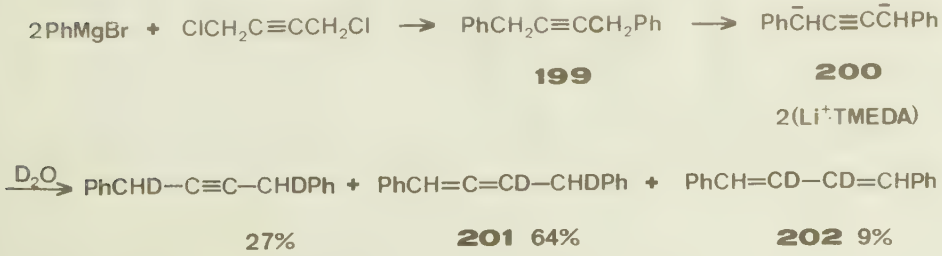
a) MNDO-Berechnung für 196 mit cis -Struktur

b) MNDO-Berechnung für 196 mit trans-Struktur

Struktur von 196. Innerhalb der bereits früher diskutierten Abweichungen findet man gute Übereinstimmung. Vergleicht man die Ladungen pro Phenylring der beiden Dianionen 176 und 196, ergibt sich für 176 -0.37 (20%) und für 196 ein Wert von -0.48 (24%). Für die zentrale C_4-Einheit resultiert im Falle des Y-konjugierten Systems eine Ladungsdichte von -1.14 (60%) und für das linear konjugierte Dianion -1.06 (52%). Wenngleich die Unterschiede zwischen linearer und Y-konjugierter Form nicht so stark wie zwischen Y- und cyclischen Systemen sind, so sind die Unterschiede dennoch deutlich vorhanden. Wiederum erwiesen sich die Vorhersagen der MNDO-Berechnungen über die relativen Stabilitäten dieser Dianionen als richtig. Die Zuverlässigkeit der SCF-Rechnungen bezüglich der Energiewerte, konnte für die drei Arten der Dianionenkonjugation eindrucksvoll gezeigt werden.

b) 1,4-Diphenyl-2-butin

Ersetzt man die Doppelbindung in 197 durch eine Dreifachbindung, so erhält man eine Verbindung, welche ebenfalls zu einer sehr interessanten Dilithiumverbindung führen könnte. Die Ausgangssubstanz 199,[272] das 1,4-Diphenyl-2-butin wurde analog zu 197 durch Kopplung von Phenylmagnesiumbromid mit 1,4-Dichlor-2-butin hergestellt. Behandelt man 1 mmol dieser Verbindung in 100 ml Hexan mit 2 mmol BuLi/TMEDA, so erhält man nach 24 h bei RT matt-grüne Nadeln von 200 $2(Li^+ \cdot TMEDA)$. Aufarbeiten mit D_2O ergab neben der zweifach deuterierten Ausgangsverbindung mit je einem Deuteriumatom in benzylischer Position das Allen 201 und die Butadienverbindung 202.



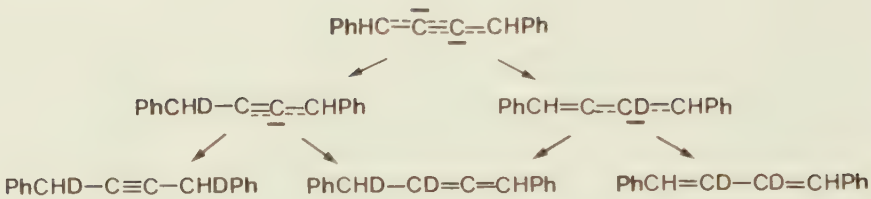
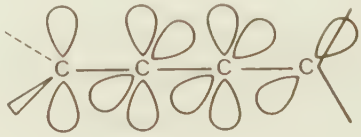


Abb. 40 Mechanismus der Deuterierung des Dianions 200

Der Mechanismus der Deuterierung (Abb. 40) deutet auf eine bisallylische Struktur im Dianion hin. Das ^{1}H-NMR in d_8-THF bei +20°C zeigt folgende Signale: H^2=3.40 ppm, H^8=5.25 und H^{4-7}= 6.15 ppm (Abb. 41a). Integration ergibt, daß zwei Moleküle TMEDA pro Butineinheit gebunden sind. Das Spektrum bleibt bis -90°C unverändert, lediglich die Phenylrotation ist bei tiefen Temperaturen eingefroren (Aufspaltung der ortho-Protonen) und ermöglicht dadurch die Bestimmung der Phenylrotationsbarriere. Das ^{13}C-NMR (Abb. 41b) zeigt Signale für C^1=99.7, C^2=46.4, C^3=152.9, $C^{4,5}$=114.4, 116.9, $C^{6,7}$=127.5, 128.3 und C^8=106.1 ppm. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man wie im ^{1}H-NMR eine Trennung der Signale für die ortho- bzw. meta-Kohlenstoffatome. Die Rotationsbarriere, welche sich aus der Koaleszenz ermitteln läßt, liegt bei 13.5 kcal/mol und ist vergleichbar mit der Rotationsbarriere in Phenylallyllithium (11.9 kcal/mol[241]). Zur weiteren Untersuchung der Struktur wurde das Dianion mit MNDO berechnet (C_2-Symmetrie). Die dabei erhaltene Struktur ist in Abb. 42 gezeigt, dessen Geometrie sich ausgehend von 203 gut erklären läßt.



203

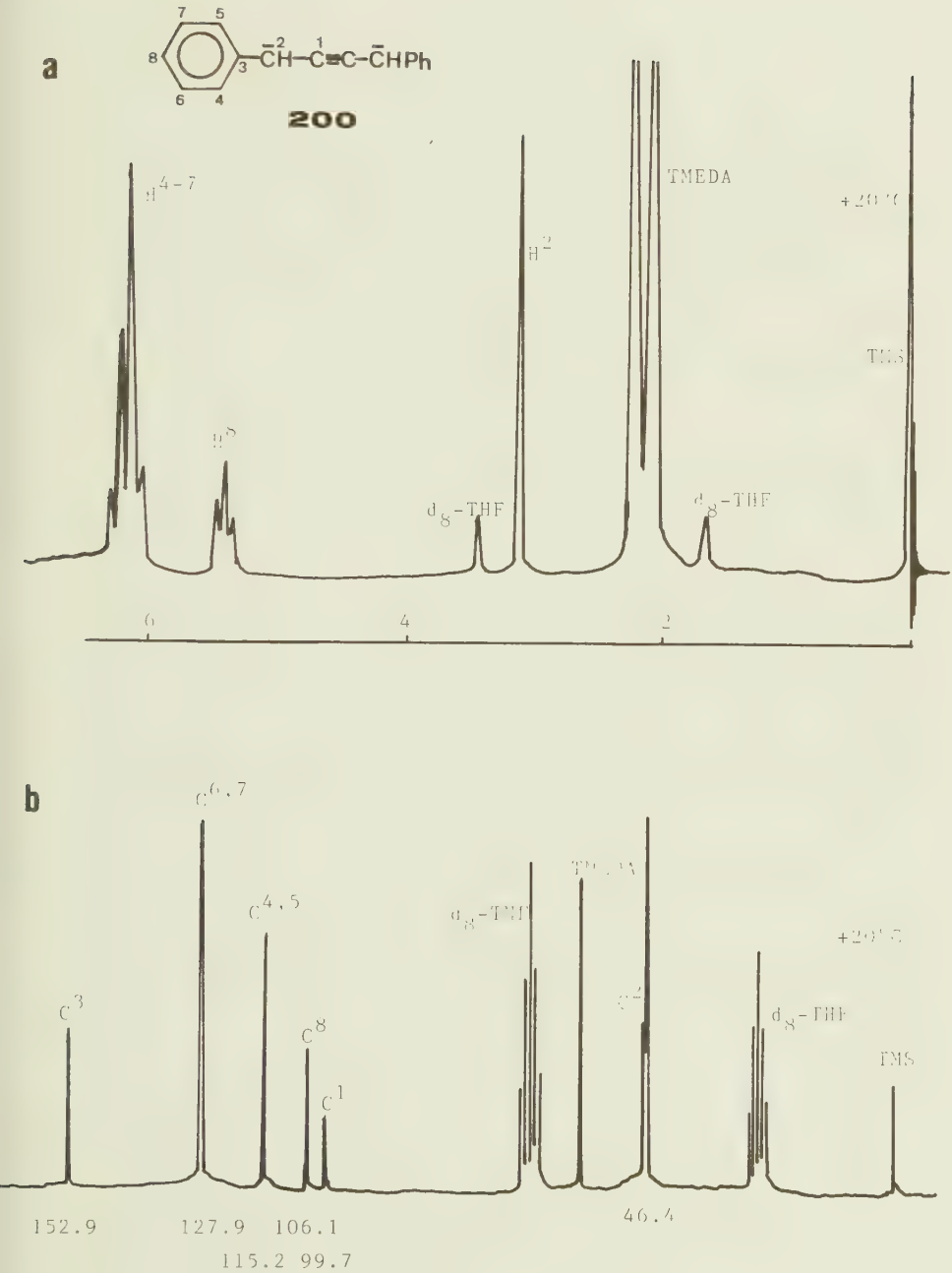
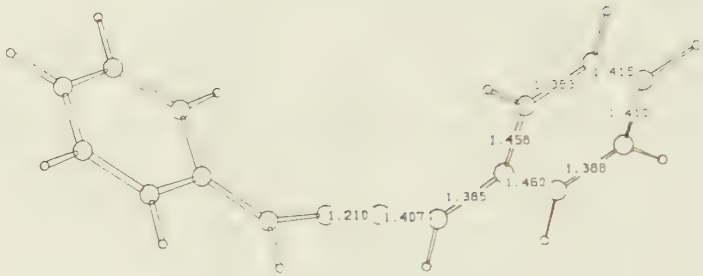


Abb. 41 ^{1}H-NMR(a) und ^{13}C-NMR(b) von 200 in d_8-THF bei +20°C



ΔH_f°=117.2 kcal/mol

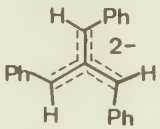
Abb. 42 MNDO optimierte Geometrie (C_2) des Dianions 200

Die zwei anionischen Zentren werden dabei durch die orthogonalen Π-Systeme der Dreifachbindung stabilisiert. Die zugrundeliegende Butinstruktur ist deutlich zu erkennen. Die zentrale Bindung zeigt mit 1.210 Å eine ungestörte Dreifachbindung. Die beiden benachbarten C-C-Abstände sind mit 1.407 Å von einer Einfachbindung in Richtung Doppelbindung verschoben, wie es in Allylsystemen erwartet wird (Csp^3-Csp=1.53Å; Csp^2-Csp=1.47Å). Die Diederwinkel der beiden benzylischen Wasserstoffatome (86°) und der ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen (85°) zeigen nur kleine Abweichungen vom theoretischen 90°-Wert. Die zentrale C_4-Einheit ist etwas gewinkelt (174°). Abfangprodukte, Rotationsbarriere und MNDO-Berechnungen weisen auf eine allylische Struktur des Dianions hin (vgl. Kap. E).

E. Strukturen monomerer Dilithiumverbindungen

Lithiumverbindungen folgen nicht klassischen Strukturregeln. Neben hauptsächlich ionischer Kohlenstoff-Lithium-Bindung bildet Lithium auch kovalente Vielzentrenbindungen aus. Viele Lithiumorganyle existieren als Dimere oder höhere Aggregate, welche durch Assoziation stabilisiert sind. Diese Oligomerisierung verbirgt jedoch meistens Strukturmerkmale, welche die monomeren Verbindungen beinhalten. Dilithiumverbindungen sind dagegen oft monomer und, wenngleich sie mit Lösungsmitteln oder mehrzähnigen Liganden wie TMEDA komplexiert sind, zeigen ihre Strukturen die bevorzugte Anordnung als Ionenmultipletts. Wechselwirkung mit mehreren Atomen gleichzeitig führt dazu, daß Lithium oft überbrückte oder symmetrisch doppelt überbrückte Positionen einnimmt. Röntgenstrukturanalysen und theoretische Berechnungen liefern hierzu detailierte geometrische Information. Im folgenden Kapitel sollen einige dieser strukturellen Bausteine von Organolithiumverbindungen anhand von MNDO-Rechnungen und Röntgenstrukturen dargestellt werden.

1. 2-(α-Lithiobenzyl)-3-lithio-1,3-diphenyl-1-propen·2TMEDA 175 2(Li$^+$·TMEDA)



175

2(Li$^+$TMEDA)

Die, im Vergleich zu anderen Arten von konjugierten Dianionen, relativ leichte Synthese und besondere Stabilität des Trimethylendianions[216], ist auf dessen günstige Ladungsverteilung zurückzuführen.[273] "Dianionen" sollten jedoch besser als metallorganische Verbindungen betrachtet werden, denn ihre Struktur und Reaktivität ist zum großen Teil durch Wechselwirkung mit Metallgegenionen geprägt.[10-13]

Die hier gezeigte Röntgenstruktur ist das erste Beispiel eines Trimethylenmethandianionen-Derivats. Prinzipiell könnte die Kristallstruktur ein pentakoordiniertes Kohlenstoffatom mit D_{3h} Symmetrie besitzen. Dies erscheint jedoch durch die Ladungsverteilung im Dianion (vgl. S. 94) unwahrscheinlich, da dann die 'Lithiumkationen' mit dem positivierten zentralen Kohlenstoffatom in Wechselwirkung treten müßten.

Röntgenstrukturanalyse: (ausgeführt von H. Dietrich)
Kristallsystem: Triklin
Raumgruppe: $P\bar{1}$
Gitterkonstanten: a=8.627(6) Å α=72.51(4)°
b=11.867(4) Å β=83.88(6)°
c=17.026(9) Å γ=76.84(5)°
Volumen der Elementarzelle: V=1617 Å³
Zahl der Moleküle in Elementarzelle: 2
Berechnete Dichte: 1.085 g/cm³
Mo-K_α-Strahlung; Graphit-Monochromator; λ=0.71069 Å; 2°<θ<27°; 63292 Reflexe wurden zu einem Satz von 7039 Strukturfaktoren gemittelt (3900>2σ). Die Struktur wurde mit Multan 76[274] gelöst und mit X-Ray 76[275] verfeinert. R-Faktoren für die 3900 $F_o^2>2\sigma$ sind $R(F^2)=0.152$, $R_w(F^2)=0.147$.

Die Kristallstruktur von 175 $2(Li^+\cdot TMEDA)$ ist in Abb. 43 gezeigt. Die propellerartige Konformation des Dianions ist deutlich zu erkennen. Abb. 44 zeigt die Nummerierung der Atome zusammen mit wichtigen Abständen und Winkeln. Dabei findet man beträchtliche Abweichungen von einer C_3-Symmetrie. Eine der drei zentralen C-C-Bindungen (C^7-C^8 = 1.388 Å) ist kürzer als die beiden anderen (C^8-C^{17} = 1.443, C^8-C^{27} = 1.460). Diese Abweichung ist wesentlich stärker als man durch die zweizähnigen TMEDA-Liganden allein erwarten würde, und sollte deshalb durch die Wechselwirkung von Lithiumionen und dem Dianionenkörper bedingt sein. Ein Lithiumatom (Li 4) besitzt eine Allyllithium-artige Struktur[90,146,147,276] und überbrückt C^{17} und C^{27} in 1,3-Position.

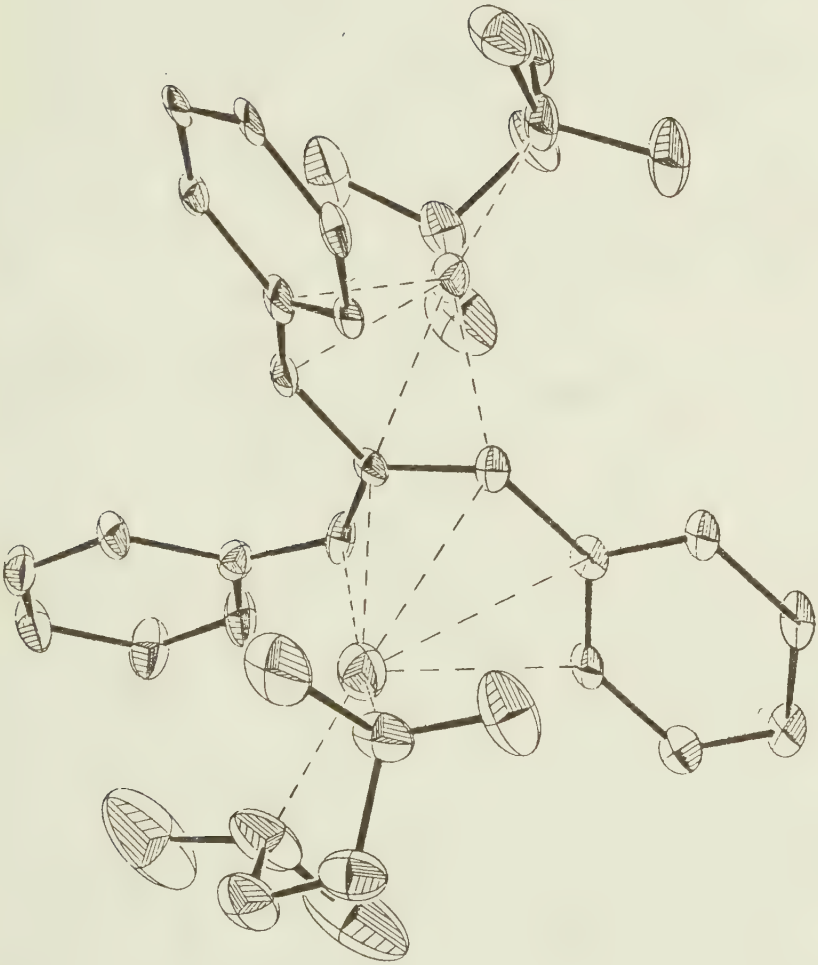
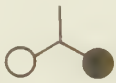
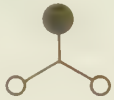


Abb. 43 Röntgenstruktur von 175 2(Li^{+}·TMEDA)

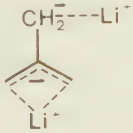
Die nicht völlig symmetrische Überbrückung (Li^4-C^{17}=2.304Å, Li^4-C^{27}=2.234Å) kommt durch die zwei Phenylgruppen an C^{17} und C^{27} zustande. Das zweite Lithiumatom (Li 3) überbrückt die kürzere C^7-C^8-Bindung (vergleichbar mit einer fehlgeordneten Struktur im Stilbendilithiumsalz 1.373Å[31]), mit zusätzlicher Koordination zu C^{17} und dem ortho-Kohlenstoffatom (C^{12}) eines Phenylrings. Diese Struktur ist in Übereinstimmung mit einer Anordnung 206, welche man durch Wechselwirkung von je einem 'Lithiumkation' mit den Grenzorbitalen 204 und 205 des Trimethylenmethandianions erwarten würde (vgl. S. 59).



204



205



206

Die zwei Phenylgruppen sind wie in der MNDO-Struktur für das Dianion 175 (S. 101) aus der zentralen C_4-Ebene abgeknickt (9.6°, 14.0°, 16.8°, MNDO-Wert für das Dianion 23°), und zusätzlich aus der ekliptischen Konformation mit der C^8-$C^{7,17,27}$ Bindung herausgedreht (MNDO: 19°; exp. Werte: 14.2°, 14.5°, 34.2°). Die Phenylringe zeigen eine schwache p-chinoide Verzerrung. Diese kommt durch verstärkte Bindung zwischen benzylischen und ipso-Kohlenstoffatomen der Phenylringe zustande.
Die Gesamtstruktur mit je einem überbrückenden Lithiumatom oberhalb und unterhalb der Zentralebene zwischen den Kohlenstoffatomen mit großen negativen Ladungen ist elektrostatisch sehr günstig. Je ein Molekül TMEDA vervollständigt die Koordinationssphäre der Lithiumionen. Diese Struktur zeigt erste wichtige Bauelemente von Organolithiumverbindungen nämlich die 1,3- und 1,2-Überbrückung in Anionen.

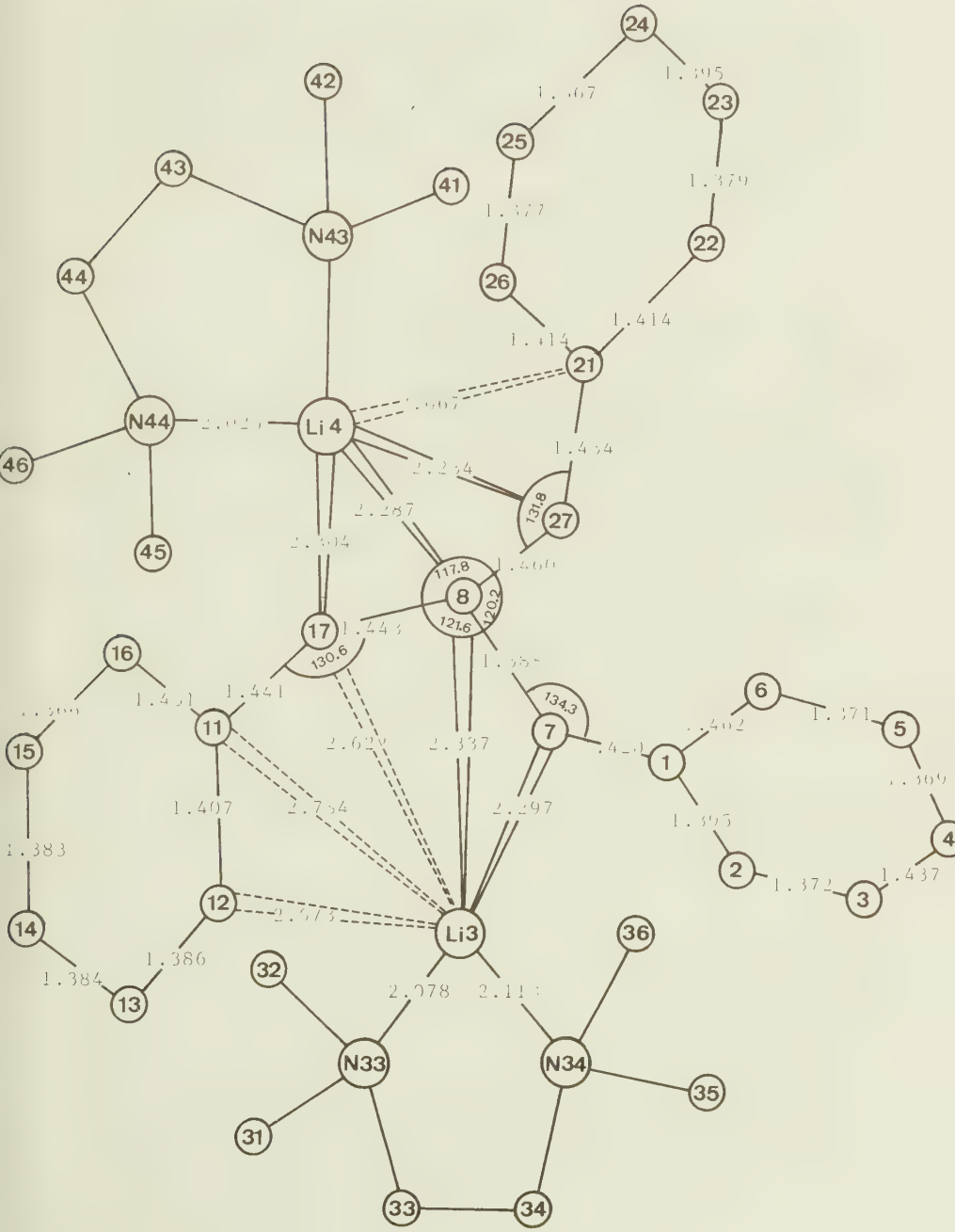
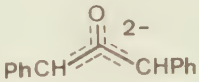


Abb. 44 Röntgenstruktur von 175 2(Li^{+}·TMEDA) mit wichtigen Ab-

2. 1,3-Dilithiodibenzylketon 2TMEDA 191 2(Li^+·TMEDA)

MNDO-Berechnungen für das Dibenzylketondianion 190 (Kap. D.2.a) ergaben als energetisch günstigste Anordnung die exo, exo-Konformation 191.



191
2(Li^+·TMEDA)

Diese Struktur wurde noch mit zwei Lithiumatomen versehen und innerhalb C_2-Symmetrie optimiert. Die mit MNDO erhaltene Geometrie ist in Abb. 45 gezeigt. Deutlich ist die Vielfach-Überbrückung durch Lithium zu sehen. Jedes Lithiumatom ist mit fünf Zentren koordiniert, wobei sich je ein Lithiumatom oberhalb und eines unterhalb der Zentralebene befindet (vgl. 175 2(Li^+·TMEDA)). Beide Phenylringe sind wiederum um 21° aus der Ebene der Zentralatome verdrillt. Die Koordination der Lithiumatome mit dem Sauerstoffatom führt zu einer gestreckten C-O-Bindung (1.337Å), welche Werten in Lithiumenolat-[277,278] und Lithiumphenolataggregaten[279,280] entspricht.

Röntgenstrukturanalyse: (durchgeführt von H. Dietrich)
Kristallsystem: Monoklin
Raumgruppe: $P2_1/n$
Gitterkonstanten: a=8.716(2) Å
b=22.569(7) Å β=91.21(3)°
c=14.057(3) Å
Volumen der Elementarzelle: V=2765 $Å^3$
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: 4
Berechnete Dichte: 1.092 g/cm^3
Mo-K_α-Strahlung; Graphit-Monochromator; λ=0.71069 Å; 2°<θ>27°; 61138 Reflexe wurden zu einem Satz von 6016 Strukturfaktoren gemittelt (4121>2σ; 2893>6σ). Die Struktur wurde mit X-Ray 76 ausgehend von der Struktur bei RT verfeinert, welche mit Multan 76 gelöst wurde. Einer der TMEDA Liganden ist fehlgeordnet

mit 67% Besetzung der einen und 33% der anderen Konformation bei 117K. R-Faktoren für die 4121 $F_o^2>2\sigma$ sind $R(F^2)=0.070$, $R_w(F^2)=0.074$.

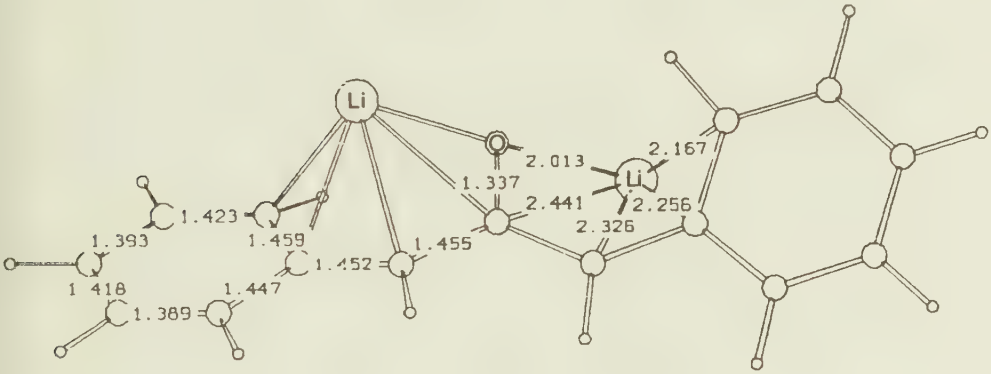


Abb. 45 MNDO-Struktur des 1,3-Dilithiodibenzylketons 191·$2Li^+$ (Bindungslängen in Å)

Die Röntgenstruktur von 191 $2(Li^+\cdot TMEDA)$ ist in Abb. 46 und 47 zusammen mit einigen wichtigen geometrischen Parametern gezeigt. In Übereinstimmung mit MNDO-Rechnungen für die Dianionen besitzen die Phenylgruppen eine exo, exo-Anordnung (vgl. S. 117). Dies weicht etwas vom Verhalten in Lösung ab, da dort bei -80°C nur 35% in dieser Konformation und die übrigen 65% in exo, endo-Orientierung vorliegen. Beide Phenylgruppen sind experimentell um 20° aus der Ebene der 4 Zentralatome in entgegengesetzter Richtung verdreht (MNDO-Wert: 21°). Der C-O-Abstand ist mit 1.334Å bei 117K identisch mit dem Wert der MNDO-Struktur (1.337) für das Dilithiumsalz, im Gegensatz zur kürzeren Bindung im Dianion (1.247Å). Die C-C-Abstände zwischen Carbonyl- und benzy-

lischen Kohlenstoffatomen sind mit durchschnittlich 1.408 etwas kürzer als die Abstände zwischen benzylischen Kohlenstoffatomen und den Phenylringen (1.418). Die zwei Lithiumatome, welche durch je ein Molekül TMEDA komplexiert sind, besitzen wie in der MNDO-Struktur überbrückende Positionen auf entgegengesetzten Seiten des Dienolat-Systems. Zusätzlich zur starken Koordination durch das Sauerstoffatom (rLi-O=1.86Å) ist jedes Lithiumatom in engem Kontakt mit den vier Kohlenstoffatomen, welche in Abb. 45-47 gezeigt sind. Die Lithium-Kohlenstoff-Abstände variieren zwischen 2.42 und 2.73 und sind mit den Abständen in Ethyllithium[19] vergleichbar. Diese Werte sind von der MNDO-Struktur etwas verschieden (0.2-0.3Å), wofür zwei Gründe in Betracht kommen. Einmal sind die Lithiumatome der Röntgenstruktur noch durch TMEDA koordiniert, und zum anderen könnte es sich um einen MNDO-Fehler handeln, welches allgemein C-Li Bindungen zu kurz macht.[281] Insgesamt kann man jedoch die Übereinstimmung zwischen MNDO- und Röntgenstruktur als hervorragend bezeichnen. Das Dilithiumsalz, welches grundsätzlich als zwei verknüpfte Enolateinheiten mit einer gemeinsamen C-O-Bindung verstanden werden kann, ist mit näherungsweise C_2-Symmetrie chiral, was bei der synthetischen Anwendung berücksichtigt werden sollte. Diese Lithium-Enolat-Einheiten wurden auch bei <u>ab initio</u> Berechnungen des Acetaldehyd-Lithium-Enolats[282] und des Dilithioacetons[283] gefunden. Diese erste Röntgenstruktur eines monomeren 1,3-Dienolat-Dianionen-Salzes zeigt ein weiteres charakteristisches Merkmal lithiumorganischer Verbindungen: die vielfach, hier Fünffach Überbrückung durch Lithium.

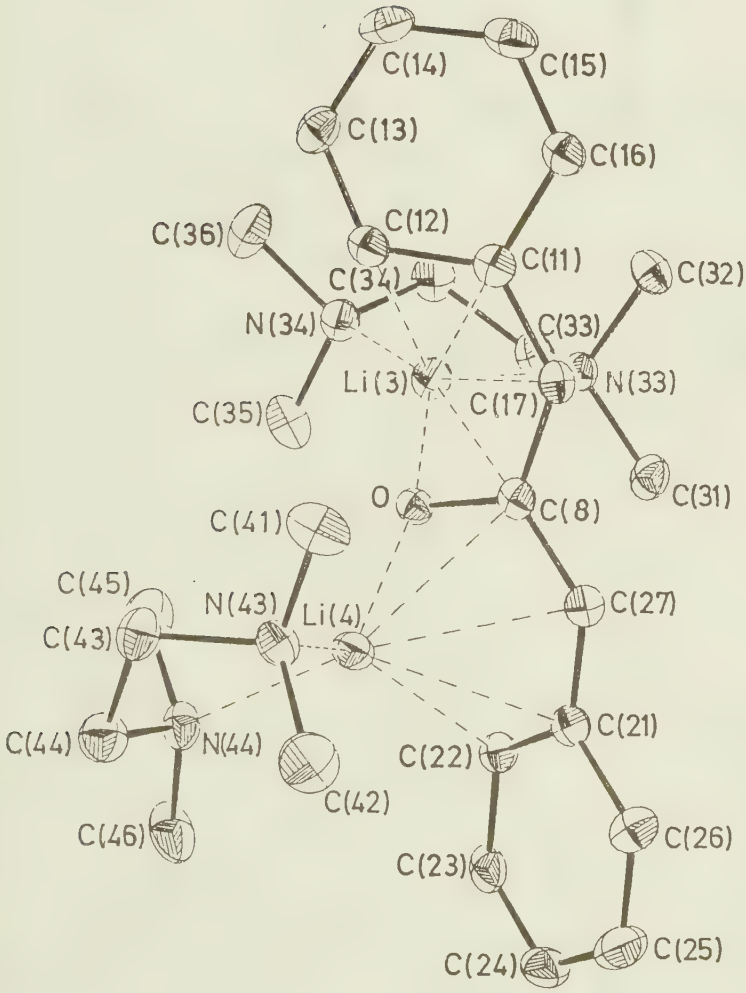


Abb. 46 Röntgenstruktur von 191 2(Li^+·TMEDA)

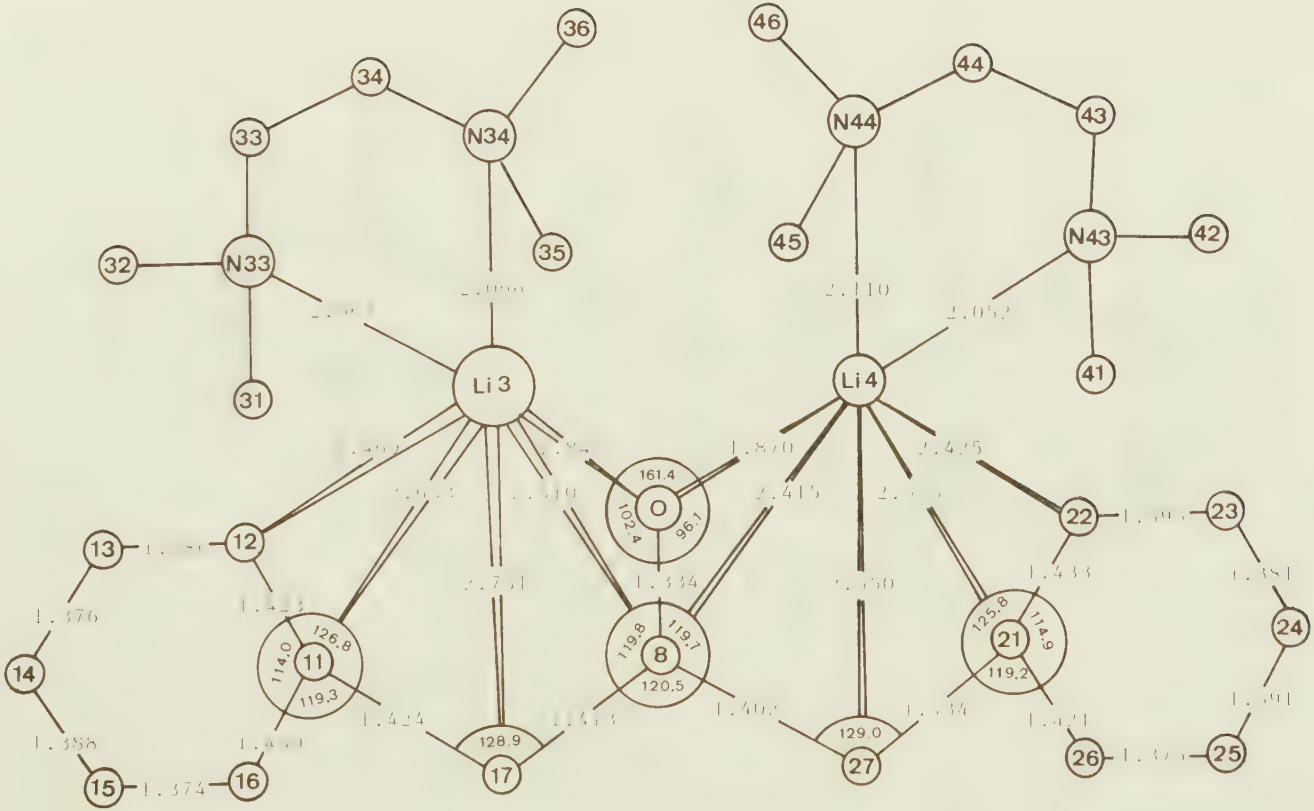
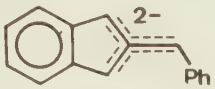


Abb. 47 Röntgenstruktur von 191 2(Li⁺·[Th OA) mit wichtigen Abständen in Å und Winkeln in °.

3. 2-(α-Lithiobenzyl)-3-lithioinden 2TMEDA 183 2(Li^+·TMEDA)



183

2(Li^+·TMEDA)

Wie im Falle des Dibenzylketons wurde auch hier die MNDO optimierte Geometrie des Dianions 183 (S. 102) mit zwei Lithiumatomen versetzt und mit C_1-Symmetrie vollständig optimiert. Die dabei erhaltene Endgeometrie ist in Abb. 48 gezeigt. Die Struktur ist prinzipiell wie 175 2(Li^+·TMEDA) aufgebaut. Ein Lithiumatom besitzt wieder eine Dilithiostilben-artige[13] Position, während das zweite eine 'erweiterte Allylanordnung' einnimmt und nun in einer penta-hapto überbrückten Geometrie vorliegt. Diese Anordnung wurde auch im Indenyllithium von Stucky[284] gefunden. Abknickung des Phenylrings aus der Ebene der Zentralatome um 33° und Verdrillung um weitere 5° führen zu einer zusätzlichen Wechselwirkung des ersten Lithiumatoms mit dem ortho-Kohlenstoffatom des Phenylrings. Das penta-hapto überbrückende Lithiumatom ist nahezu zentral über dem Fünfring angeordnet.

Eine erste Lösung der Kristallstruktur ist in Abb. 49 gezeigt. Obwohl die verfeinerte Lösung noch aussteht, ist bereits die prinzipielle Übereinstimmung mit der MNDO-Rechnung zu erkennen. Die Lithiumatome besitzen die mit MNDO vorhergesagten geometrischen Positionen. Das erste (Li 3) sitzt penta-hapto gebunden über dem Fünfring des Indenylsystems, das zweite (Li 4) besitzt Dilithio-Stilben artige Anordnung. Die Wechselwirkung mit dem ortho-Kohlenstoffatom des Phenylringes ist hier allerdings nicht vorhanden. Da die entgültige Struktur noch aussteht, soll auf weitere Einzelheiten nicht eingegangen werden. Wiederum sieht man aber einen neuen Baustein von Dilithiumverbindungen, die penta-hapto-Überbrückung in Fünfringen.

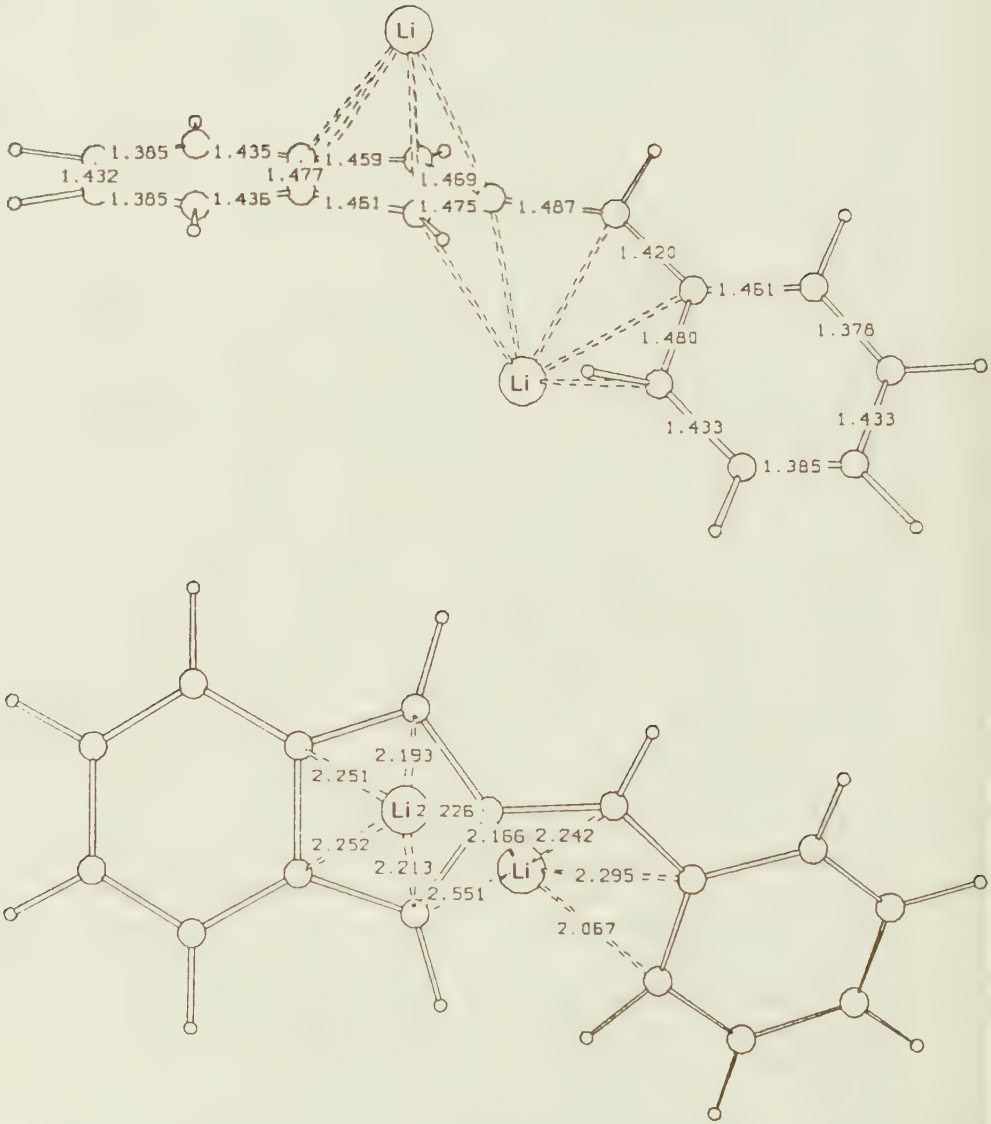


Abb. 48 MNDO-Struktur von 183 $2Li^+$ (Bindungslängen in Å).

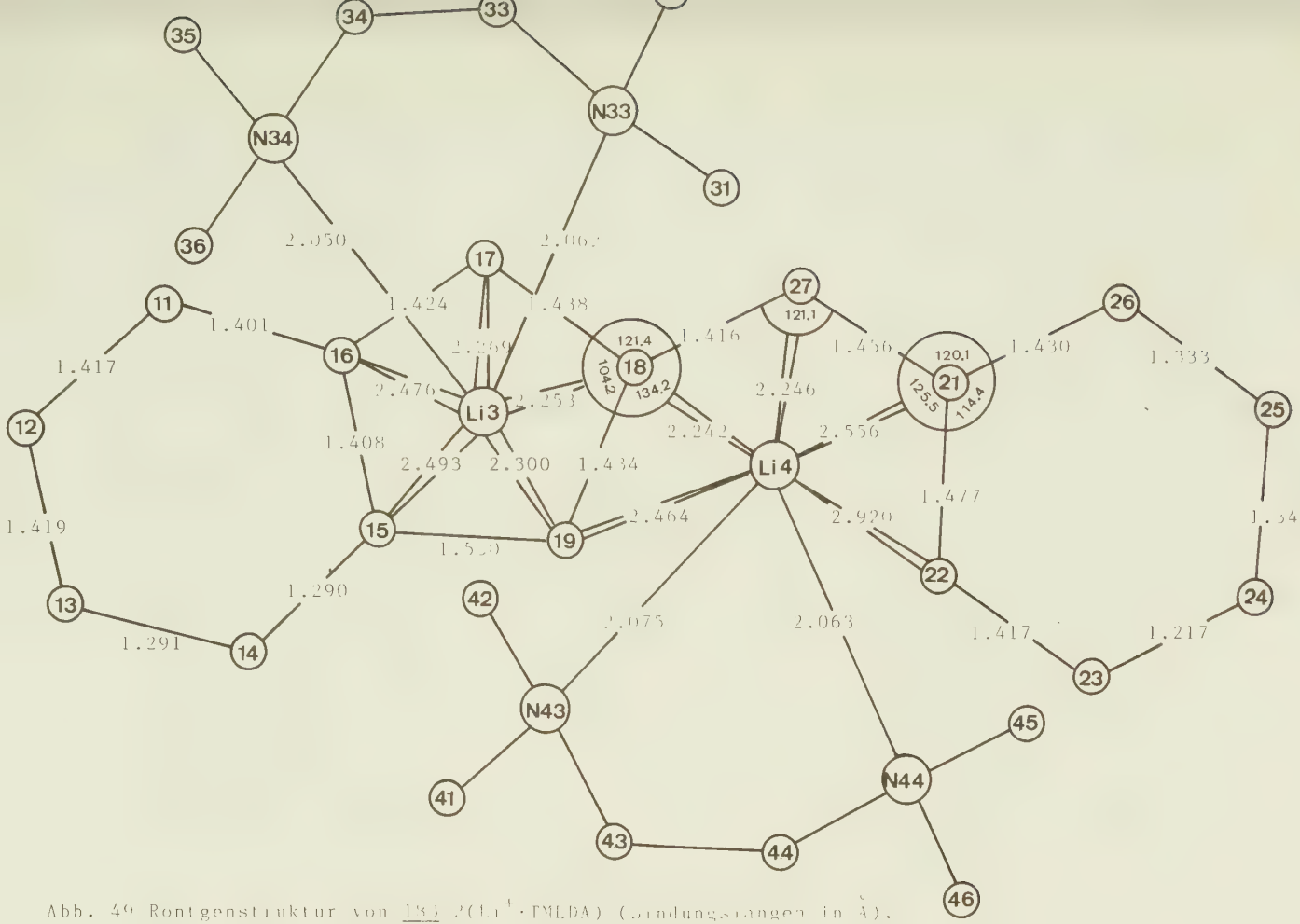
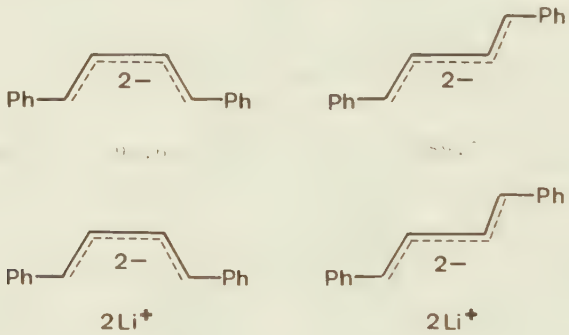


Abb. 49 Röntgenstruktur von 183 $2(Li^{+}\cdot TMEDA)$ (Bindungslängen in Å).

4. 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-cis-2-buten 196 2(Li^+·TMEDA)

MNDO-Rechnungen für das 1,4-Diphenyl-2-buten-Dianion 196 (Kap. D.3.a) ergaben, daß die trans-Struktur um 3.1 kcal/mol stabiler ist als die cis-Anordnung. Führt man die Berechnungen für die entsprechenden Dilithiumverbindungen aus, findet man andere Verhältnisse. Tab. 23 zeigt die Standardbildungsenthalpien für die Dianionen und ihre Dilithiumsalze.

Tab. 23 MNDO-Standardbildungsenthalpien von 196 und 196 2Li^+



Die Stabilitätsfolge der Dilithiumverbindungen ist umgekehrt zu den Dianionen. Die cis-Struktur ist nunmehr um 8.2 kcal/mol stabiler als die trans-Verbindung. Was ist nun aber der Grund für diese geänderte Stabilität? Abb. 50, welche die MNDO optimierten Geometrien für das cis- und trans-Dilithiumsalz zeigt, macht dies deutlich. Während die trans-Struktur eine dem Benzyllithium[10] analoge Anordnung mit keinerlei Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen zeigt, besitzt das cis-Isomer eine 1,4-doppelt überbrückte Struktur. Diese Anordnung in einem Ionenmultiplett bedingt die besondere Stabilität dieser Konformation.

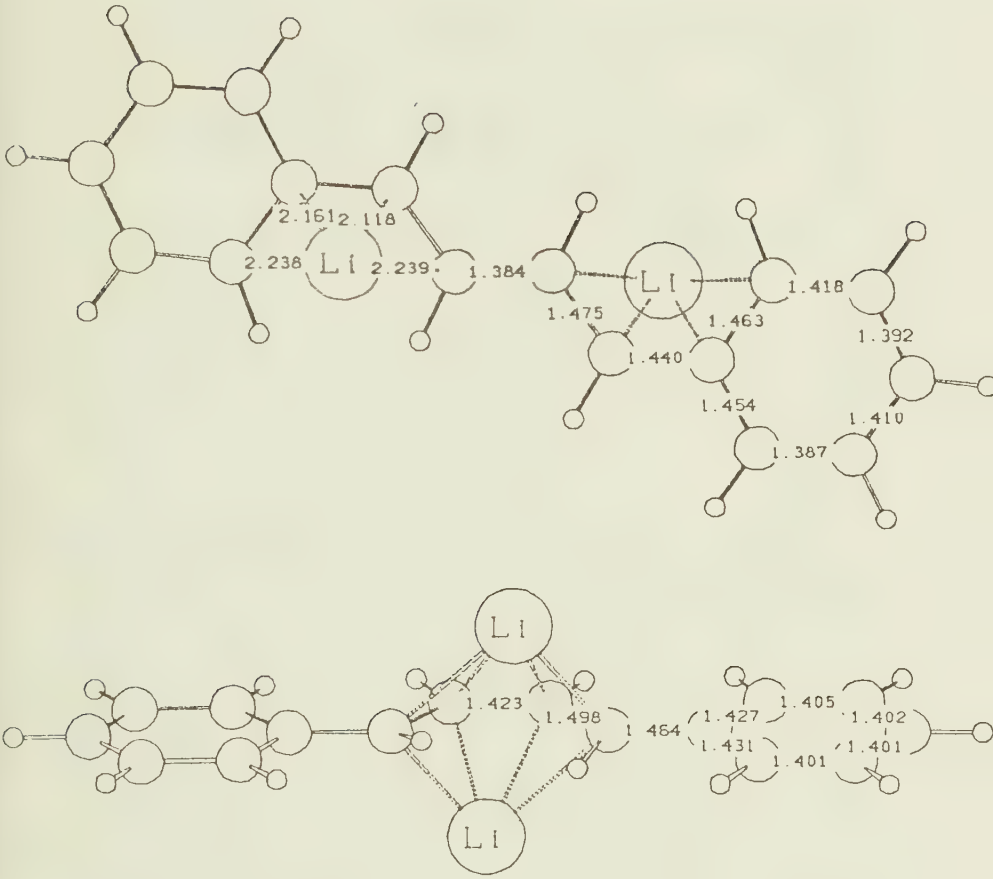


Abb. 50 MNDO-Strukturen von trans-196·2Li$^+$ (a) und cis-196·2Li$^+$ (b) (Bindungslängen in Å).

Alle Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene. Die Lithiumatome nehmen nicht die höchstmögliche C_{2v}-Position ein, sondern bevorzugen eine C_2-Anordnung. Werden sie in C_{2v} festgehalten, so findet man eine Struktur, welche um o.9 kcal/mol instabiler ist. Im Vergleich mit den beiden Dianionen ergibt sich eine Änderung der relativen Stabilitäten um 11.3 kcal/mol.

Röntgenstrukturanalyse: (durchgeführt von H. Dietrich)
Kristallsystem: Monoklin
Raumgruppe: $P2_1/n$
Gitterkonstanten: a=8.255(3) Å
b=8.889(3) Å β=96.26(3)°
c=19.004(6) Å
Volumen der Elementarzelle: V=1365 Å³
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: 4
Berechnete Dichte: 1.084 g/cm³
Mo-K -Strahlung; Graphit-Monochromator; λ=0.71079 Å; 2°<θ<25°; 12874 Reflexe wurden zu einem Satz von 2398 Strukturfaktoren gemittelt. Die Struktur wurde mit Multan 76 gelöst und mit X-Ray 76 verfeinert. R-Faktoren für die 2465 $F_o^2>2\sigma$ sind $R(F^2)=0.076$, $R_w(F^2)=0.066$.

Die Röntgenstruktur von 196·2(Li^+·TMEDA), welche in Abb. 51 und 52 gezeigt ist, stimmt mit den MNDO-Rechnungen überein. Die Kristalle sind fehlgeordnet, da die zentrale Buteneinheit auf verschiedenen Seiten in verschiedenen Molekülen liegt. Es handelt sich um einen quasi-sechsgliedrigen Ring, wie durch die gestrichelten Linien angezeigt ist. Dieser 'Ring' liegt mit den beiden Phenylgruppen in einer Ebene. Beide Lithiumatome nehmen in perfekter Übereinstimmung mit der Theorie nicht C_{2v}-Symmetrie ein, sondern bevorzugen C_2-Anordnung.[285] Jedes Lithiumatom zeigt Wechselwirkung mit je drei der vier Kohlenstoffatome des Butadiendianionengerüsts. Ein Vergleich der Röntgenstruktur mit der MNDO-Struktur ergibt gute Übereinstimmung in vielen Details. Lediglich die C^1-C^2-Bindungslängen der Butadien-Einheit unterscheiden sich deutlich. Die experimentell gefundene Assymmetrie ist jedoch vermutlich ein Artefakt, welcher bei der Mittelung über die statistische Fehlordnung der Benzylgruppen zustande kommt. Geringe Abweichungen in den Kohlenstoff-Lithium-Abständen kommen wiederum durch die bereits in Kap. E.2 angeführten Gründe zustande.

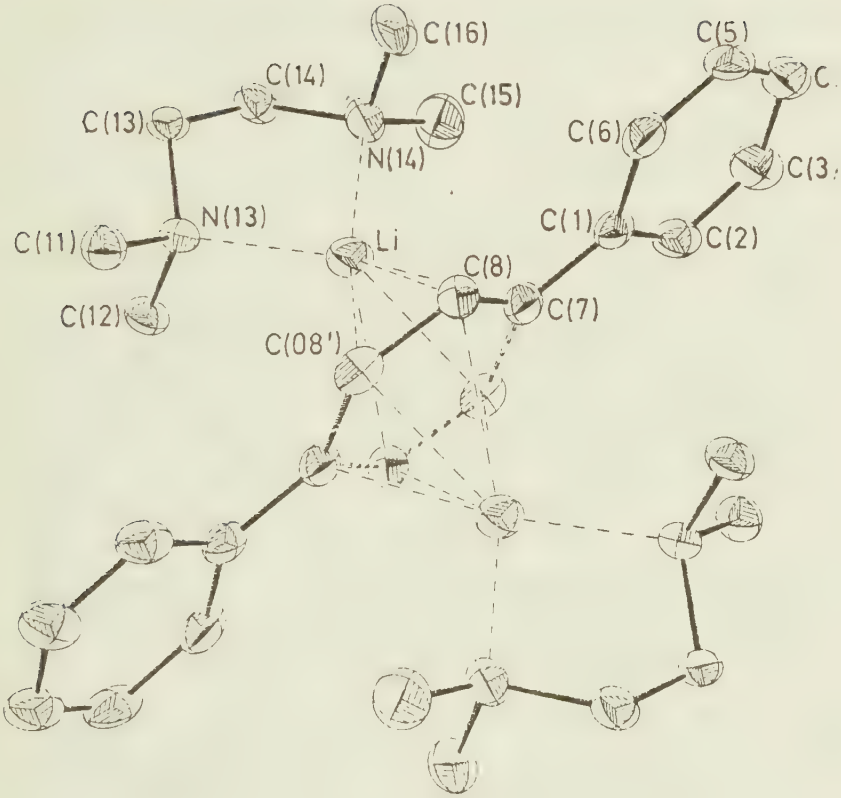


Abb. 51 Röntgenstruktur von 196 2(Li^+·TMEDA)

Doppelt überbrückte Geometrien, mit Lithium oder anderen Alkalimetallionen auf entgegengesetzten Seiten eines Dianionengerüsts, zeigen energetisch begünstigte Anordnungen.[286] Die hier gefundenen Ergebnisse einer 1,4-Dilithioüberbrückung bestätigen die Bedeutung dieses vierten Strukturelements in der "Dianionenchemie".

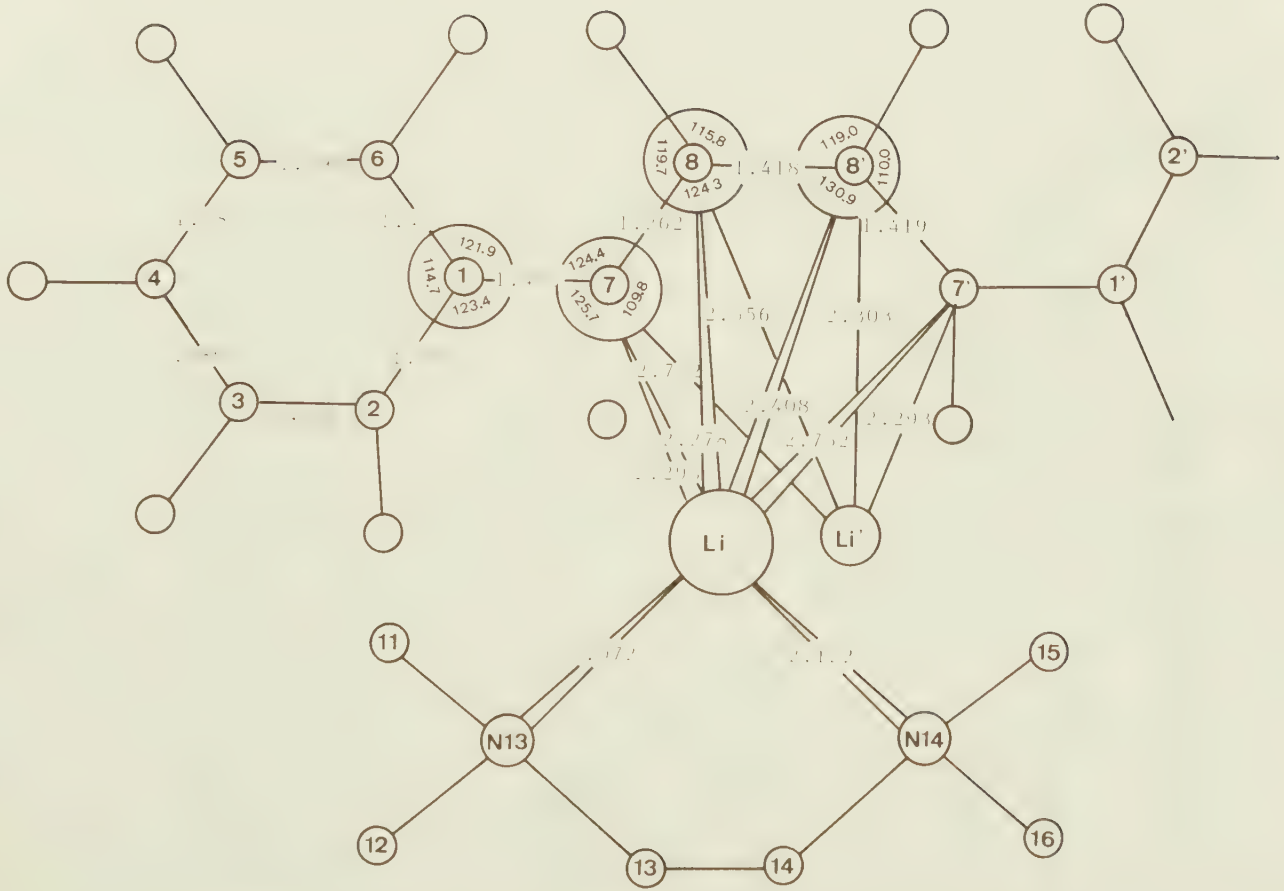


Abb. 52 Röntgenstruktur von 196 2(Li+.TMEDA) mit wichtigen Bindunslängen in Å und Winkeln in °.

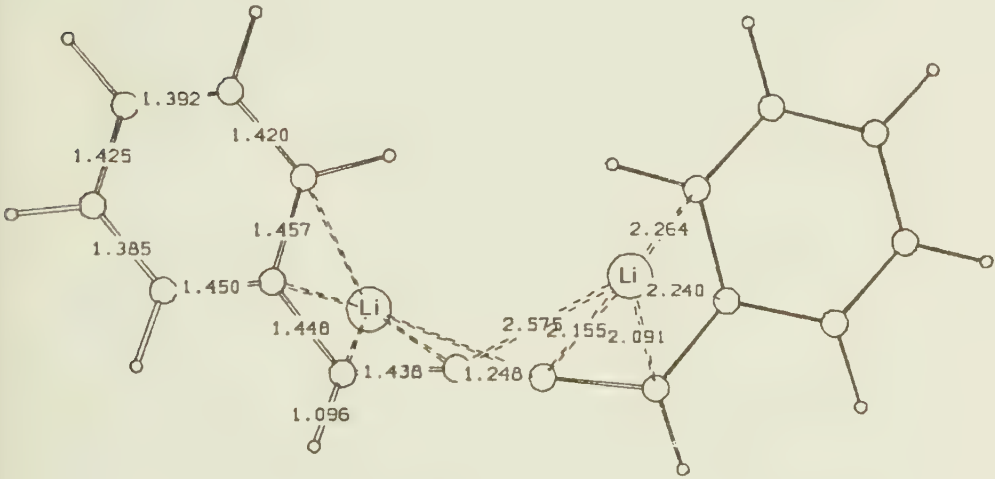
5. 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-2-butin·2TMEDA 200·2(Li^+·TMEDA)

$Ph\bar{C}HC{\equiv}C\bar{C}HPh$

200

2(Li^+·TMEDA)

Abb. 42 zeigte die MNDO optimierte Geometrie des 1,4-Diphenyl-2-butin-Dianions 200, wobei die zugrundeliegende Butin-Struktur 203 deutlich zu erkennen war. Diese Geometrie wurde mit zwei Lithiumkationen versehen und innerhalb C_2-Symmetrie erneut optimiert. Die erhaltene Struktur ist in Abb. 53 gezeigt.



ΔH_f° = 62.0 kcal/mol

Abb. 53 MNDO-Struktur von 200·2Li^+ (Bindungslängen in Å).

Im Vergleich zum Dianion beobachtet man etwas gestreckte Bindungen; insbesondere der Abstand zwischen benzylischen und ipso-Kohlenstoffatomen ist mit 1.448 Å länger als im Dianion (1.385 Å). Die verminderte Ladungsübernahme durch die Phenylgruppen im Dilithiumsalzdürfte hierfür verantwortlich sein. Starke Abweichungen von der ursprünglichen Struktur 203 mit zwei orthogonalen Π-Systemen ergeben sich, wenn man die Diederwinkel zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen betrachtet. Im Dianion erfolgte nur eine geringe Verschiebung vom Idealwert 90° zu 85°. Dieser Winkel ist im Dilithiumsalz jedoch bis auf 31° zusammengedrückt. Der Grund dürfte die zusätzliche Koordination der Lithiumatome mit je einem ipso- und ortho-Kohlenstoffatom der Phenylringe sein (vgl. Abb. 53). Der Diederwinkel zwischen den beiden Zentralkohlenstoffatomen und den Lithiumatomen beträgt 124°, jedoch liegen die beiden Lithiumatome bezüglich der Ebene der 4 zentralen Kohlenstoffatome auf der gleichen Seite wie die Phenylringe. Beim Übergang vom Dianion zum Dilithiumsalz erfolgt auch eine weitere Abwinkelung der C_4-Butineinheit. Der im Dianion gefundene Wert von 174° erniedrigt sich auf 157° im Dilithiumsalz.

Um zu untersuchen, ob die starke Verdrehung der senkrechten Π-Systeme des Butingerüsts (31°) durch das Bestreben der Lithiumatome, eine zusätzliche Koordination mit den ortho- und ipso-Kohlenstoffatomen einzugehen, begründet ist, wurde das Dilithiumsalz mit zwei Molekülen Ethylendiamin (EDA) berechnet, welches die Koordination der Lithiumatome absättigen sollte. Die innerhalb C_2-Symmetrie optimierte Struktur ist in Abb. 54 gezeigt. Während die Bindungslängen fast unverändert sind, ergeben sich bei den Diederwinkeln starke Änderungen. So beträgt der Diederwinkel zwischen den zentralen und den ipso-Kohlenstoffatomen (86° im Dianion, 31° im Dilithiumsalz) nunmehr 50°. Die Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen und den ortho- und ipso-Kohlenstoffatomen der Phenylringe ist nicht mehr vorhanden, sondern durch die Koordination mit EDA abge-

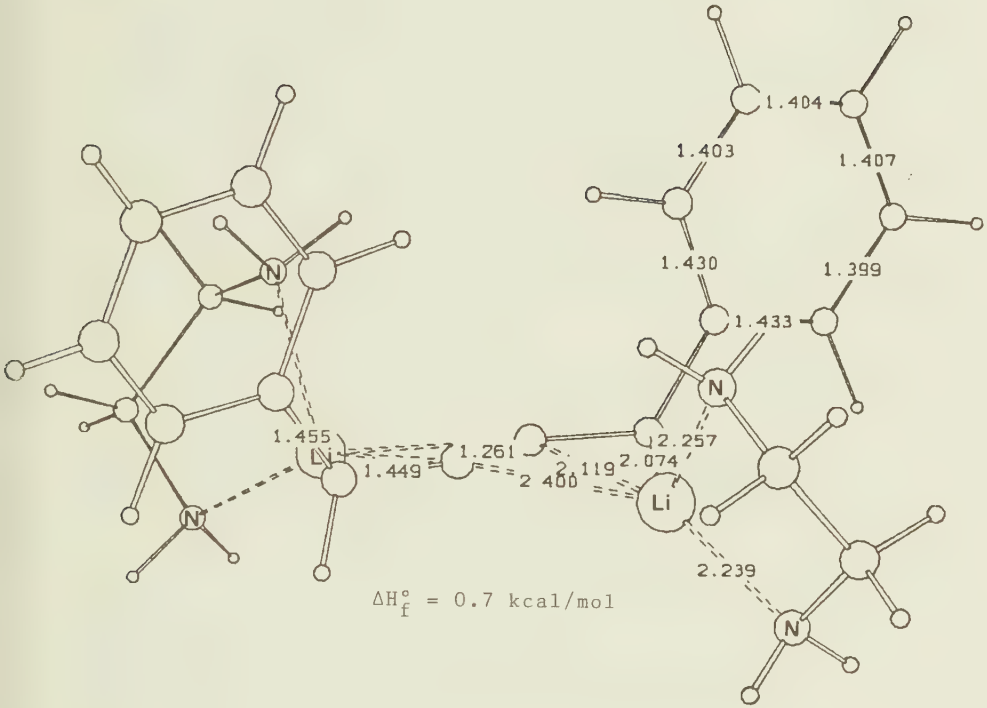


Abb. 54 MNDO-Struktur von 200·2(Li^+·EDA) (Bindungslängen in Å).

löst. Die mit MNDO in früheren Fällen beobachtete verstärkte ortho-Wechselwirkung mit den Lithiumatomen, könnte teilweise auf diesen Effekt zurückzuführen sein. Die Lithium-Stickstoff-Abstände liegen mit 2.257 bzw. 2.239 Å in der Größenordnung, wie sie in Röntgenstrukturen mit TMEDA gefunden wurden.[287-290]
Die Lithiumatome liegen nun bezüglich der Ebene, welche aus den Kohlenstoffatomen des Butingerüsts gebildet wird, entgegen-

gesetzt zu den Phenylringen. Der vorher gefundene Diederwinkel von 236° (360-124°) beträgt nun 163°. Ersetzt man EDA durch TMEDA als Komplexbildner, so würde man durch die größeren Methylgruppen an den Stickstoffatomen eine weitere Aufweitung des Diederwinkels zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen (31° in 200·2Li$^+$; 50° in 200·2(Li$^+$·EDA)) und eine Verringerung des Diederwinkels zwischen den Lithiumatomen und den beiden mittleren Kohlenstoffatomen (236° in 200·2Li$^+$; 163° in 200·2(Li$^+$·EDA)) erwarten.

Röntgenstrukturanalyse: (durchgeführt von H. Dietrich)
Kristallsystem: Monoklin
Raumgruppe: C2/c
Gitterkonstanten: a=10.901(3) Å
b=12.982(6) Å
c=20.634(6) Å
Volumen der Elementarzelle: V=2846 Å^3
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: 8
Berechnete Dichte: 1.051 g/cm^3
Mo-K$_\alpha$-Strahlung; Graphit-Monochromator; λ=0.71069 Å; 2°<θ<25°; 44668 Reflexe wurden zu einem Satz von 2491 Strukturfaktoren gemittelt. Die Struktur wurde mit MULTAN 76 gelöst und mit X-RAY 76 verfeinert. R-Faktoren für die 1472 $F_o^2>2\sigma$ sind R(F^2)= [illegible].

Die Röntgenstruktur von 200 2(Li$^+$·TMEDA) ist in Abb. 55 und 56 gezeigt. Die Übereinstimmung mit der MNDO-Struktur ist wiederum ausgezeichnet. Die Abstände in der Butineinheit (MNDO-Werte: 1.261, 1.449, 1.455) sind mit den experimentellen Daten nahezu identisch (exp. Werte: 1.279, 1.390, 1.446) Der Diederwinkel der ipso-Kohlenstoffatome beträgt 78°. Der MNDO-Wert für 200 2(Li$^+$·EDA) ergab sich zu 50°, jedoch mit der Tendenz zu einem größeren Winkel bei Ersatz von EDA durch TMEDA. Das gleiche gilt für den Diederwinkel zwischen den Lithiumatomen. Der experimentell gefundene Wert von 133° wird auch durch die Extrapolation der MNDO-Werte für 200 2Li$^+$ (236°) und 200 2(Li$^+$·EDA)

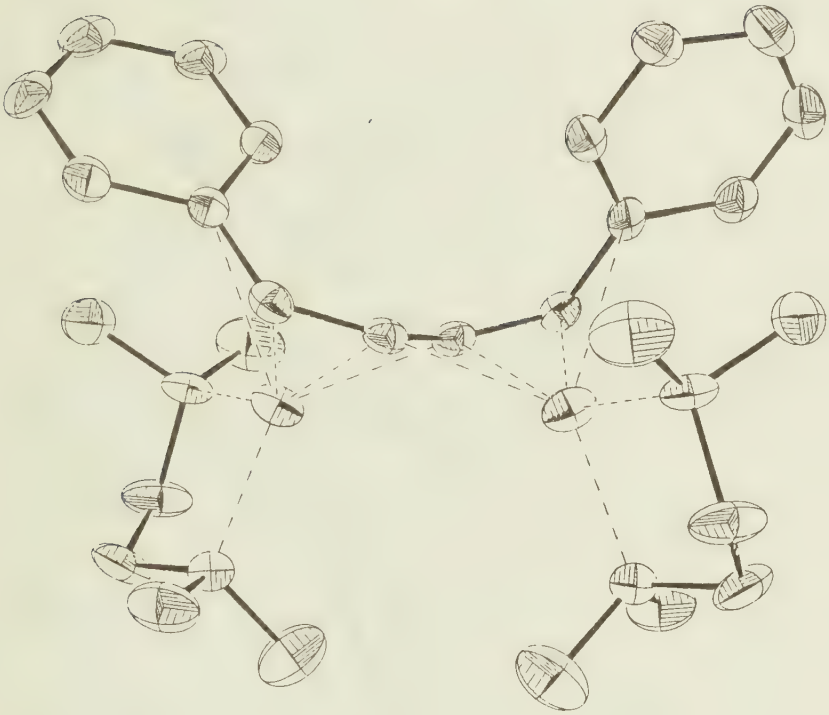
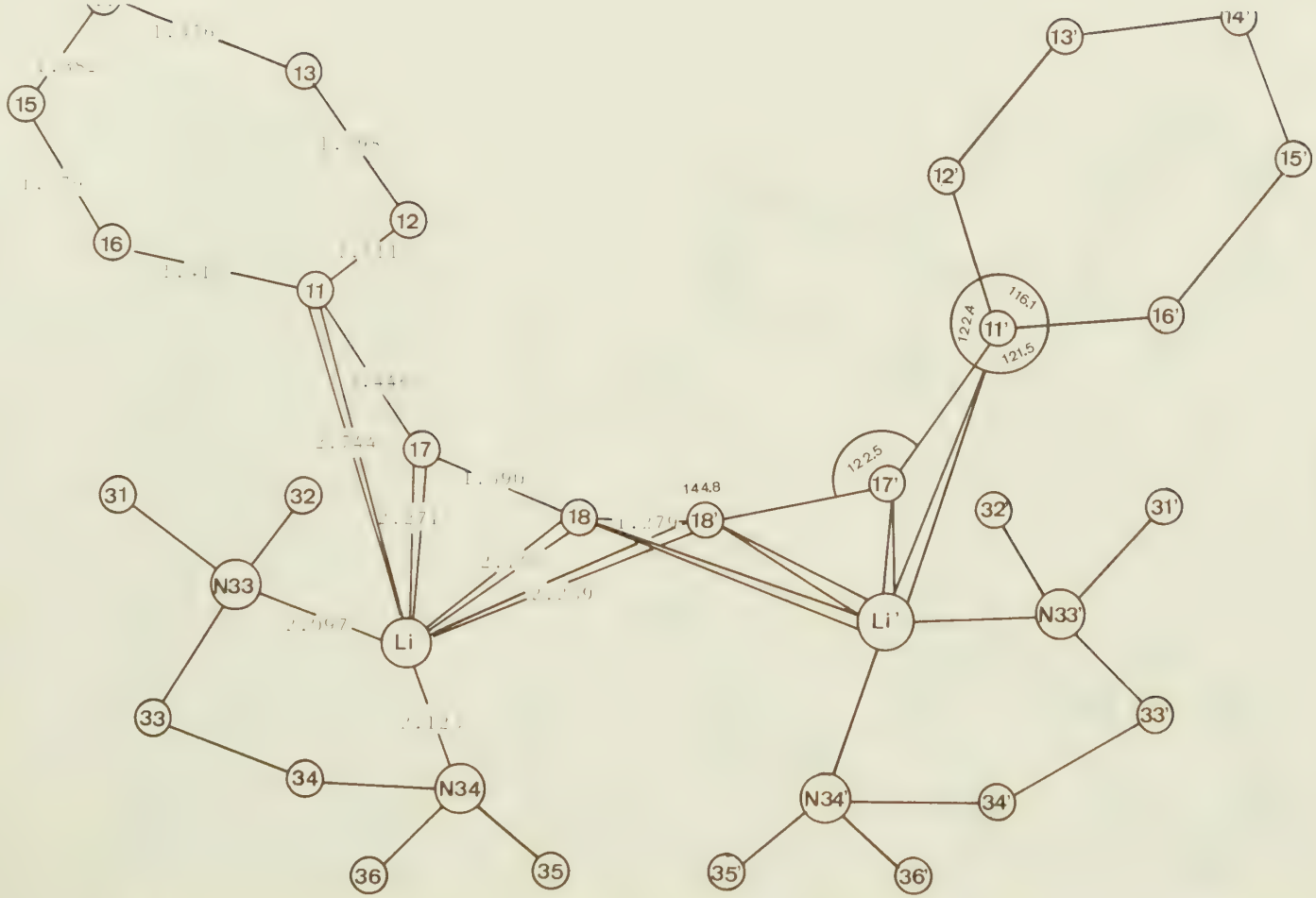


Abb. 55 Röntgenstruktur von 200 2(1i^{+}·TMEDA)

(163°) erwartet.

Insgesamt ergibt sich, wie bereits durch Abfangreaktionen (vgl. Kap. D.3.b), Rotationsbarrieren und MNDO-Rechnungen erwartet, eine nahezu orthogonale bisallylische Struktur. MNDO konnte die Geometrie wiederum gut vorherbestimmen. Während die Bindungslängen bereits am nicht komplexierten Molekül 200 2Li^{+} richtig gefunden wurden, ist zur Bestimmung von Diederwinkeln in nicht starren Π-Systemen jedoch die Rechnung am solvatisierten Molekül notwendig. Hier bestätigt sich die bereits in 175 2Li^{+}·TMEDA gefundene Bedeutung der 1,3-Überbrückung als Bauelement lithiumorganischer Moleküle.



[illegible] Konstruktur von 200 [illegible] (TMEDA) mit wichtigen Bindungslängen in Å und Winkeln in [illegible].

6. Pentalendilithium·2DME 36·2(Li^+·DME)

36
2(Li^+·DME)

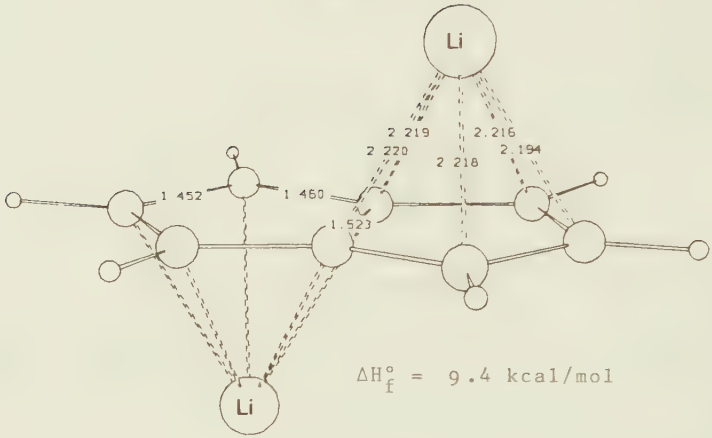
Bei der letzten Struktur, über die berichtet werden soll, handelt es sich um das Dilithiumsalz des Pentalendianions 36. Hierbei ergab sich das Problem, daß die Verbindung nicht mit Stickstoffbasen (z.B. TMEDA oder TMPDA) kristallisierte, sondern Lösungsmittelmoleküle wie THF, Benzol oder DME als Komplexbildner bevorzugte. Beim Versuch diese Kristalle zu isolieren und zu trocknen erfolgte jedoch stets Verwitterung. Deshalb wurden die Kristalle zusammen mit Lösungsmittel in die Kapillare für die Röntgenstrukturuntersuchung eingeschmolzen.

Wie bereits durch die Röntgenstruktur von 183 2(Li^+·TMEDA) erwartet, sollten die Lithiumatome in einer penta-hapto-Überbrückung angeordnet sein. MNDO optimierte Geometrien verschiedener Isomere sind zusammen mit ihren Standardbildungsenthalpien in Abb. 57 gezeigt.

Als energetisch günstigste Anordnung (9.4 kcal/mol) erwies sich die Struktur (Abb. 57a) mit je einem Lithiumatom über den beiden Fünfringen oberhalb und unterhalb der Pentalenebene. Diese Struktur ist mit dem Naphthalindilithiumsalz von Stucky[12] vergleichbar, für das MNDO ebenfalls diese Anordnung als energetisch begünstigt fand.[291] Lithiumatome besitzen dann eine Wechselwirkung mit möglichst vielen Atomen des Dianionengerüstes.

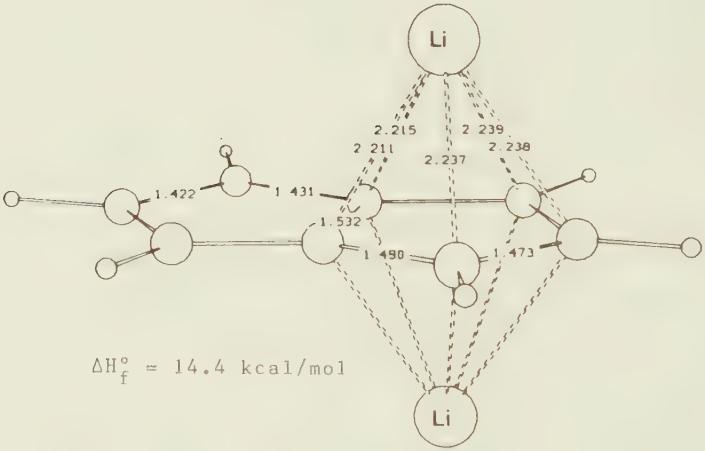
Beide Lithiumatome oberhalb und unterhalb des gleichen Fünfrings (Abb. 57b 14.4 kcal/mol) ist elektrostatisch zwar günstig, die fehlende Wechselwirkung mit dem zweiten Fünfringsystem führt jedoch zur relativen Instabilität dieses Isomers.

a



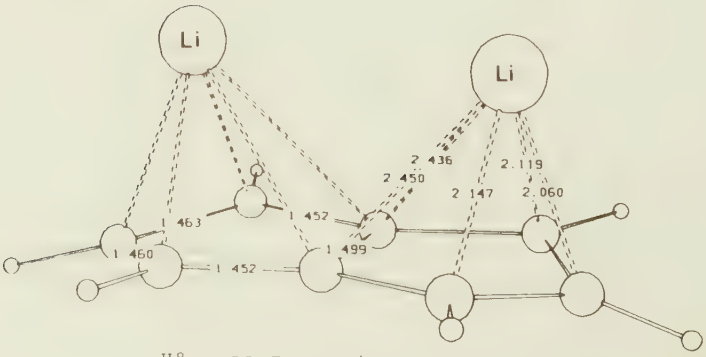
ΔH_f° = 9.4 kcal/mol

b

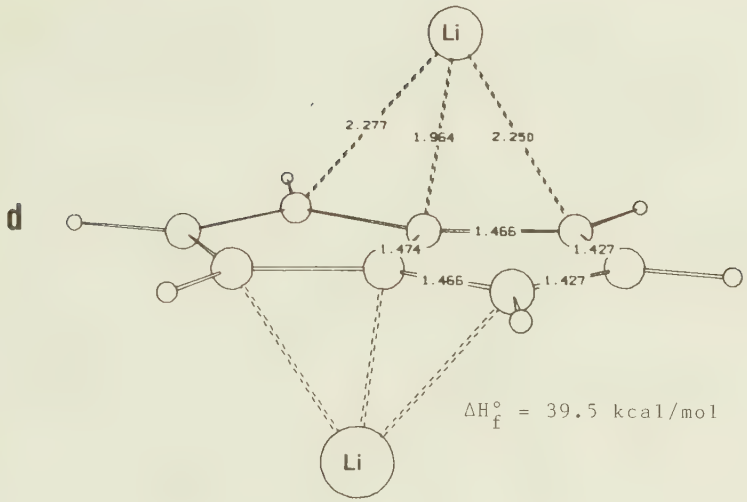


ΔH_f° = 14.4 kcal/mol

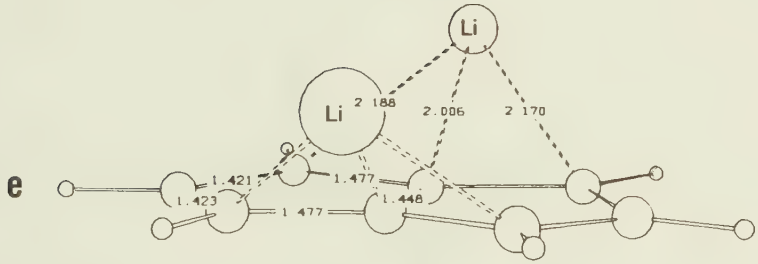
c



ΔH_f° = 30.7 kcal/mol



ΔH_f° = 39.5 kcal/mol



ΔH_f° = 43.5 kcal/mol

Abb. 57 MNDO-Strukturen von 36·2Li$^+$

In der Struktur von Abb. 57c (30.7 kcal/mol) ist diese Wechselwirkung mit allen Atomen wieder vorhanden. Da beide Lithiumionen sich aber auf der gleichen Seite des Pentalensystems befinden, ist dieses Isomer durch die beiden Dipolmomente, welche in die gleiche Richtung zeigen, energetisch benachteiligt.

Ungünstige Anordnung der Dipole und fehlende Wechselwirkung mit den maximal möglichen Atomen in 57d und 57e (39.5 bzw. 43.5 kcal/mol) benachteiligen diese Strukturen mit ihren "exo-Anordnungen" der Lithiumionen.

Röntgenstrukturanalyse: (durchgeführt von J.J. Stezowski)
Kristallsystem: Monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$
Gitterkonstanten: a=8.4468 Å
b=14.5369 Å β=121.630°
c=7.8827 Å
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: 2

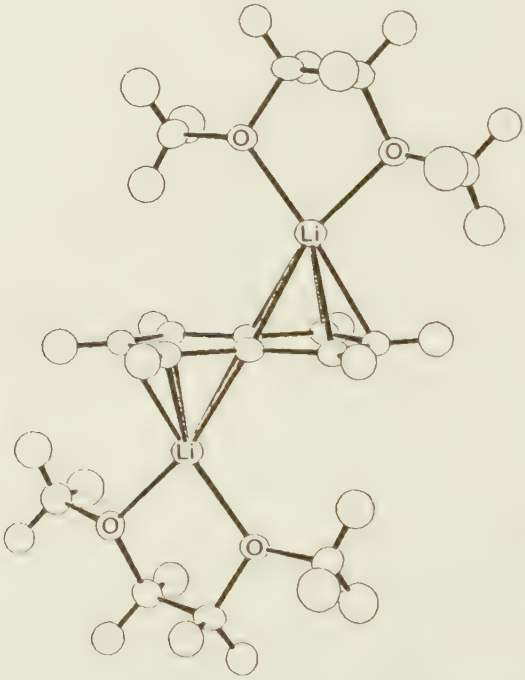


Abb. 58 Röntgenstruktur von 36 $2(Li^+ \cdot DME)$

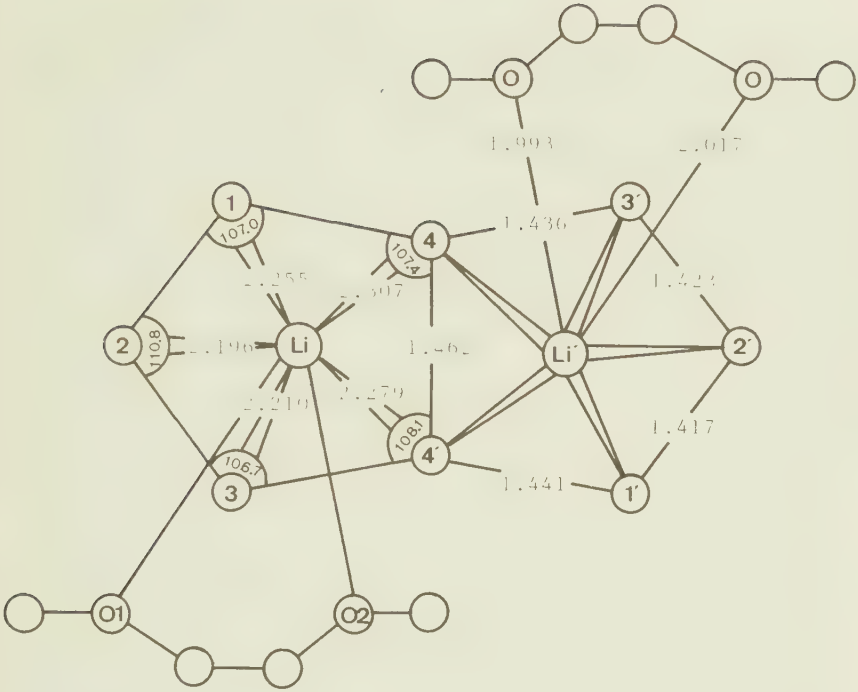


Abb. 59 Röntgenstruktur von 36 $2(Li^{+}\cdot DME)$ mit wichtigen Bindungslängen in Å und Winkeln in °.

Die Röntgenstruktur (Abb. 58 und 59) steht wiederum in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den MNDO-Ergebnissen. Je ein Lithiumatom sitzt oberhalb und unterhalb der beiden Fünfringe. Jedes Lithiumatom überbrückt wie im Falle von 183 $2(Li^{+}\cdot TMEDA)$ fünf Kohlenstoffatome in einer penta-hapto Struktur. Diese Anordnung ist elektrostatisch sehr günstig, soweit keine Wechselwirkung mit Kohlenstoffatomen, welche mehr negative Ladung tragen, entgegensteht.[285] Eine analoge Anordnung ergab sich auch im Naphthalin-Dilithium-Salz[12] (vgl. Abb. 3) in dem ebenfalls eines der beiden Lithiumatome oberhalb und eines unterhalb der beiden Sechsringe lokalisiert ist. Während sich dort jedoch wie im Anthracen-Dilithium-Salz[91] starke Abwinkelungen von einem planaren Dianionen-

gerüst ergaben (7° bzw. 16°), welche durch den antiaromatischen Charakter der Einheiten bedingt sein sollten (12Π- bzw. 16Π-Elektronen), ist hier das 'Pentalendianion' (10Π-Elektronen) nahezu planar. Lediglich die Kohlenstoffatome 2 und 2' sind um etwa 2° aus dieser Ebene abgewinkelt. Die Wasserstoffatome sind geringfügig in die Richtung der Lithiumatome gebogen (2°). Insgesamt ergibt sich jedoch eine nahezu planare Geometrie des Dianions. Die Abstände in den Fünfringen liegen zwischen Werten für eine Einfach- und Doppelbindung und sind mit den MNDO-Ergebnissen so gut wie identisch. Die Übereinstimmung der Kohlenstoff-Lithium-Bindungslängen ist genauso gut und mit den Werten in 183 2(Li^+·TMEDA) vergleichbar. Die Lithium-Sauerstoff-Abstände zu den DME-Molekülen liegen mit 1.993 bzw. 2.017 Å im Bereich ähnlicher Strukturen.[292-294]

Zusammenfassung:

1) Dilithiumverbindungen sind häufig monomer und deshalb für die Untersuchung von Strukturelementen gut geeignet.
2) Ihre geometrischen Anordnungen sind oft noch ungewöhnlicher als die von Monolithiumverbindungen (z.B. doppelt überbrückt).
3) Ihre Strukturen sind hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkung bedingt, wobei die Lithiumionen zu Änderungen in der Geometrie des Dianionengerüsts führen können.
4) Überbrückte und symmetrisch mehrfach überbrückte Strukturen sind keine Ausnahme sondern die Regel.
5) Das semiempirische MNDO-Verfahren liefert ausgezeichnete theoretische Vorhersagen. Durch die relativ kurzen Rechenzeiten eignet sich diese Methode besonders für große experimentelle Systeme einschließlich Phenylgruppen und Solvatation.

F. Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung der "Superbase" BuLi/KOtAm eröffnet neue Möglichkeiten zur Synthese von Anionen und Polyanionen. 1:1 Mischungen aus BuLi und KOtAm sind nicht nur ein sehr starkes Metallierungsmittel, sondern können auch eine Reihe synthetisch wertvoller Metallierungs- und Eliminierungsreaktionen auslösen. Der präparative Nutzen wird durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen, welche in guten Ausbeuten verlaufen, weiter erhöht. Dies konnte am Beispiel substituierter Biphenylsysteme ausführlich gezeigt werden.

Eine Reihe von Untersuchungen an alkylierten Benzolverbindungen ergab, daß BuLi/KOtAm auch stark genug ist um Polyanionen zu erzeugen, die spontan ein Elektron verlieren und das dem Radikal-Anion entsprechende Produkt liefern. Diese Reaktionen führten zu neuen Synthesen konjugierter Polyanionen. ESR-Messungen an Modellsystemen wie dem Stilbendianion-Dilithiumsalz, haben eine völlig neue Art von Elektronentransfer-Reaktionen aufgedeckt. Die Kombination von Produktstudien, ESR-Spektroskopie und MNDO-Berechnungen ermöglichten klare Aussagen über den Mechanismus dieser Reaktionen. Die auch in anderen Fällen beobachtete ungewöhnliche Regioselektivität bei Zweitmetallierungen ist dabei ein wesentliches Merkmal des Reaktionsmechanismus.

Die Ringöffnung des bicyclischen Dianions 47 zu 48 ist thermisch erlaubt und zeigt das umgekehrte Verhalten wie entsprechende Dikationen. Diese Ergebnisse stellen einen unerwarteten Aspekt der Dianionenchemie achtgliedriger Ringe dar, und öffnen einen neuen Weg zum Cyclooctatetraendianion.

ESR-Untersuchungen am Cycloheptatrienylradikaldianion führten zur Identifizierung des Alkalimetallions in Kohlenwasserstoffanionen, welche mit BuLi/KOR Mischungen erzeugt werden.

Radikalanionen können ausgehend von instabilen Dianionen durch spontanen Verlust eines Elektrons entstehen, bzw. durch Sauerstoffoxidation oder homolytische Kohlenstoff-Metall Bindungsspaltung erzeugt werden. Diese Methoden stellen den einzigen Weg dar, falls wie am Beispiel des Pentalenradikalanions gezeigt, die Reduktion von Neutralverbindungen nicht möglich ist.

Theoretische Untersuchungen (MNDO-Berechnungen) haben ergeben, daß in kleinen hochgeladenen Systemen, die Y-Konjugation stabiler sein sollte als die cyclische (Hückel) Konjugation. Der Grund ist die geringere elektrostatische Abstoßung in Y-Systemen im Vergleich zu den entsprechenden Hückel-Aromaten.

Das Tribenzylidenmethan-Dianion wurde mittels NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht, um die Stabilität des Trimethylenmethan-Systems mit dem des Cyclobutadien-Dianions zu vergleichen. Phenylgruppen dienten hierbei wie auch in weiteren untersuchten Kohlenwasserstoffdianionen als Sonde für die Stabilität der Dianionen. Die Ergebnisse (Ladungsdichten, Rotationsbarrieren) bestätigen die theoretischen Vorhersagen der MNDO-Berechnungen, daß Y-Systeme stabiler als Hückel-Aromaten sein können. MNDO-Berechnungen zeigten weiterhin eine gute Korrelation mit den aus ^{13}C-chemischen Verschiebungen ermittelten Ladungsdichten und konnten die Konformationen der Diphenyl-substituierten-Y-Dianionen erfolgreich vorhersagen.

Untersuchungen an Heteroatomsubstituierten Verbindungen wie dem Dilithiumsalz des Dibenzylketons ergaben ebenfalls einen beträchtlichen Stabilisierungsanteil durch Y-Konjugation.

Trotz der großen Bedeutung lithiumorganischer Verbindungen in der organischen Synthese ist über ihre Strukturen relativ wenig bekannt. Um jedoch ihr Verhalten, insbesondere die oftmals stereospezifischen Reaktionen , zu verstehen, ist es notwendig etwas über diese Strukturen, ihren Aggregationszustand und die Art ihrer Solvatation zu wissen. Röntgenstrukturanalysen liefern

hierzu neben semiempirischen MNDO-Berechnungen die besten Erkenntnisse. Deshalb wurden einige Dilithiumverbindungen, die oftmals monomer sind und somit wichtige Strukturelemente gut erkennen lassen, kristallin hergestellt. Die Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen ergeben nicht-klassische Anordnungen (symmetrisch überbrückt, doppelt überbrückt), welche von der Struktur der zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe verschieden und durch elektrostatisch günstige Wechselwirkung (Ionenmultipletts) bedingt sind. Abfangreaktionen mit einer Reihe von Elektrophilen verlaufen in ausgezeichneten Ausbeuten und bestätigen den synthetischen Wert von Organolithiumverbindungen.

MNDO-Geometrieoptimierungen erwiesen sich bei der Vorhersage dieser Strukturen als zuverlässiges Hilfsmittel. Selbst große Systeme mit Phenylsubstituenten und Solvatation können mit diesem semiempirischen Verfahren berechnet werden. Diese Methode ist besonders wertvoll wenn Energiewerte erforderlich oder experimentelle Informationen nicht leicht zugänglich sind.

Ausblick

Die Reaktion mit BuLi/KOtAm könnte eingesetzt werden um weitere unbekannte Polyanionen zu erzeugen. Das Verhalten gegenüber acyclischen Olefinen oder heteroatomsubstituierten Verbindungen (z.B. Sulfone, Sulfoxide, Stickstoffverbindungen) stellt einen großen Bereich für weitere Experimente dar. Eine systematische Untersuchung der Kombination von Lithiumbasen (z.B. n-BuLi, s-BuLi, Ph-Li) mit Reagentien wie LiOtAm, NaOtAm, KNR_2, KSR, $Mg(OR)_2$ usw. sollte Aufschlüsse über die Struktur der reaktiven Spezies in solchen Gemischen liefern.

Die Oxidation von Alkylbenzol-Dianionen-Salzen zu Radikal-Anionen durch die Abspaltung eines Metallatoms könnte bei einer großen Anzahl nicht stabiler Polyanionen erfolgen. Die Möglichkeit einer α,β-Dimetallierung mit anschließender Ein-Elektronen-Oxidation bietet neue Möglichkeiten zur Verknüpfung von Alkyl-

Ketten in β-Positionen zu aktivierenden Gruppen. Ein faszinierender Aspekt solcher Reaktionen ist, daß hier eine Ähnlichkeit zu wichtigen katalytischen Prozessen, wie z.B. der Dehyhydrogenierung[295,296] besteht. Die Kombination extrem starker Basen mit einer sehr empfindlichen Meßmethode wie ESR, bietet die Möglichkeit, solche Systeme als Modelle für Reaktionen an Metall-Oberflächen zu benutzen.

Lithiumorganische Verbindungen sollten viele chemische und strukturelle Eigenschaften von metallorganischen Substanzen aufweisen. Weitere Röntgenstrukturanalysen und MNDO-Berechnungen können neue und faszinierende Strukturelemente dieser Verbindungsklasse zeigen. Daneben sind Kristalle von Natrium- und Kaliumorganischen Substanzen von großem Interesse da sie bis jetzt nahezu unbekannt sind. Die Entwicklung von Komplexbildnern die für diese Alkalimetalle besser geeignet sind, und z.B. Arsen an Stelle von Stickstoff enthalten, eröffnen einen großen und neuen Untersuchungsbereich in der metallorganischen Chemie.

G. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften getrocknet und unter Schutzgas destilliert. Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

IR: IR-Spektralphotometer Beckmann Acculab 1 und 3

NMR: 60 MHz ^{1}H-NMR: Spektrometer JEOL JNM-C-60-HL
60 MHz ^{1}H-NMR: Spektrometer JEOL PMX-60
100 MHz ^{1}H-NMR und 25 MHz ^{13}C-NMR: Spektrometer JEOL JNM-PS-100

MS: Massen-Spektrometer Varian MAT CH 4
Massen-Spektrometer Varian MAT 311 A

GCMS: Finnigan 3200 E mit Datensystem 6000

ESR: ESR-Spektrometer Varian E-4
ESR-Spektrometer Varian E-109

GC: Gaschromatograph Perkin Elmer F 21

HPLC: Preparative Chromatograph Du Pont 830

^{1}H- und ^{13}C-NMR chemische Verschiebungen beziehen sich auf internes TMS. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

MO-Rechenprogramme: s. Zitat 297-301

1. Synthese der Ausgangsmaterialien

Bis-(n-methyl-1-hydroxycyclohex-1-yl) 14 und Bis-(n-methyl--cyclohex-1-en-1-yl) 15:
Die Diole 14 wurden nach Lit. 99 hergestellt und nach Lit. 102-104 dehydratisiert.

Biscyclopentyliden 20 und Bis-(cyclo-pent-1-en-1-yl) 21 wurden nach Lit. 99, 100 und 102 synthetisiert.

Benzocyclohepten 25 (n=3) wurde durch Reduktion von Benzosuberon in 75% Ausbeute erhalten.
Sdp. 105-108°C/20 Torr (Lit.[126] 101°C/15Torr).

Benzocycloocten 25 (n=4): Darstellung erfolgte nach Lit. 126 in 12% Ausbeute.
Sdp. 78-80°C/1 Torr (Lit[126] 74-75°C/0.8 Torr).

2,6-Diiodbicyclo(3.3.0)octan 40 wurde nach Lit. 130 in 80% Ausbeute hergestellt. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^{1}H-NMR Daten mit Lit. 130.

Dehydrohalogenierung von 40
164 g (0.45 mol) des Diiodids 40 wurden mit 116 g (1.04 mol) KOtBu in 1l PE 24 h bei RT gerührt und anschließend 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit H_2O hydrolysiert, die organische Phase zweimal mit H_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Destillation ergab bei 42-50°C/20-35 Torr 15.5 g (33%) eines Gemisches der Diene 43-45, welche durch GLC (9% DEGS auf Chromosorb A 45-60 mesh 5m 10 mm Säulentemp. 80°C) weiter aufgetrennt wurden und 37 g (37%) eines Gemisches der Monoiodverbindungen 41 und 42 mit Sdp. 113-116°C/20 Torr. Umsetzung in gleicher Weise wie oben jedoch mit KOtAm in Hexan ergab in 81% Ausbeute ein Gemisch der Diene 43, 44 und 46. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten mit Lit. 131-133.

6-Iod-bicyclo(3.3.0)oct-2-en 41 und 6-Iod-bicyclo(3.3.0)oct-1-en 42 Isomerengemisch
Sdp. 113-116°C/20 Torr
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.1-3.6 (br.m; CH und CH_2), 3.8-4.3 (m; Brückenkopf-H), 5.45, 5.55, 5.70 (s; =CH).
IR (Film): 3070, 2980, 2960, 2930, 2860 (CH).
MS (90eV): m/e=234 (100%), 128 (45%), 127 (52%).

$C_8H_{11}I$ (234.1) Ber. C 41.05 H 4.73
Gef. C 41.18 H 4.46

42: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=148.3 (s; Brückenkopf-C), 119.8 (d; C-2), 42.0, 36.7 (2t; C-3, C-8), 29.2, 24.4 (2t; C-4, C-7), 63.3 (d; C-5), 28.0 (d; C-6).
41: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=48.9, 53.7 (2d; C-1, C-5), 127.8, 133.7 (2d; C-2, C-3), 39.3 (t; C-4), 35.6 (d; C-6), 36.3 (t; C-7), 30.5 (t; C-8).

Bicyclo(3.3.0)octa-1,6-dien 43
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=150.9 (s; C-1), 132.2, 129.4, 120.3 (3d; C-2, C-6, C-7), 56.2 (d; C-5), 35.1, 33.3, 31.9 (3t; C-3, C-4, C-8).

Bicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien 44
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=135.1, 128.0 (2d; C-2, C-3, C-6, C-7), 47.8 (d; C-1, C-5), 37.9 (t; C-4, C-8).

Bicyclo(3.3.0)octa-1,7-dien 45
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=156.6 (s; C-1), 142.2, 126.8, 113.9 (3d; C-2, C-7, C-8), 50.8 (d; C-5), 38.3, 36.7, 32.8 (3t; C-3, C-4, C-6).

Bicyclo(3.3.0)octa-1,4,7-trien 54 wurde durch Pyrolyse von Cyclooctatetraen nach Lit. 155 synthetisiert.

2-Methyl-3-phenyl-1-propen 163 wurde nach Lit. 231 in 63% Ausbeute hergestellt.
Sdp. 73-74°C/25 Torr (Lit.[231] 75-85°C/25 Torr).

1,1 Dibenzylethylen 164, cis-1,3-Diphenyl-2-methyl-1-propen 170 und trans-1,3-Diphenyl-2-methyl-1-propen 171 wurden nach Lit. 237 hergestellt. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten mit Lit. 236 und 148.

2-Benzyl-1,3-diphenyl-1-propen 165 wurde durch Wittigreaktion in 90% Ausbeute nach Lit. 238, 239 synthetisiert.
Sdp. 210-212°C/0.1 Torr (Lit.[238] 230-232°C/11 Torr).

Tris-(p-methylbenzyl)carbinol 172
Zu 10 g (0.4 mol) Mg-Späne in 280 ml abs. Ether gibt man unter Rühren 56.2 g (0.4 mol) Paramethylbenzylchlorid in 120 ml Ether. Zu dieser Lösung tropft man anschließend 9 g (0.1 mol) Kohlensäuredimethylester, gelöst in 10 ml Ether. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h bei RT und hydrolisiert mit 500 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Bisulfitlauge, Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus EtOH ergibt farblose Nadeln.
23g (67% d. Th.).
Smp. 98-99°C
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.42 (s; 1 H, OH), 2.27 (s; 9 H, 3 CH_3), 2.70 (s; 6 H, 3 CH_2), 7.10 (s; 12 H, Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 21.0 (q; CH_3), 45.2 (t; CH_2), 73.8 (s; C-q), 128.7, 130.6 (2d; C-ortho, C-ortho'), 134.2, 135.5 (2s; C-ipso, C-ipso').
IR (KBr): 3560 (OH), 3020, 3000, 2985, 2970, 2955, 2950 (CH).
MS (70eV): m/e=344 (19%), 326 (30%), 239 (199%), 238 (84%).

$C_{25}H_{28}O$ (344.5)	Ber. C 87.16	H 8.21
	Gef. C 86.92	H 7.95

Tris-(m-methylbenzyl)carbinol 173
Analoge Umsetzung von m-Methylbenzylchlorid ergab 173 in 55% Ausbeute.
Smp. 83-85°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=1.53 (s; 1 H, OH), 2.35 (s; 9 H, 3 CH_3), 2.75 (s; 6 H, 3 CH_2), 7.0-7.30 (m; 12 H, Aromaten H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=21.4 (q; 3 CH_3), 45.8 (t; 3CH_2), 73.8 (s; C-q), 137.3, 137.2, 131.5, 127.8, 127.0 (S und d; Aromaten C).
IR (KBr): 3420 (OH), 3020, 2920, 2850 (CH).
MS (70eV): m/e=344 (32%), 326 (34%), 239 (100%), 238 (66%), 221 (58%).

$C_{25}H_{28}O$ (344.5) Ber. C 87.16 H 8.21
Gef. C 87.45 H 7.99

1,3-Bis(p-methylphenyl)-2-p-methylbenzyl-1-propen 166
29.5 g (0.09 mol) 172 wurden mit 30 g $POCl_3$ (0.20 mol) in 100 ml absoluten Pyridin 6 h auf dem Wasserbad erwärmt. Das meiste Pyridin wurde daraufhin im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand mit Eis hydrolisiert. Anschließend wurde 30 Min. gerührt um die löslichen Bestandteile vollständig in die wässrige Phase überzuführen. Die Mischung wurde 3 mal mit PE extrahiert, die vereinigten Extrakte mit 10%-iger HCl und Nariumbicarbonat gewaschen, und über Na_2SO_4 getrocknet. Umkristallisieren aus EtOH ergab farblose Säulen. 16.4 g (59% d. Th.).
Smp. 55-56°C
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=2.30 (s; 9 H, 3 CH_3), 3.27 (s; 2 H, CH_2), 3.43 (s; 2 H, CH_2), 6.47 (s; 1 H, CH), 7.03 (s; 12 H, Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=21.0 (q; CH_3), 35.5, 42.9 (2t; CH_2), 128.3 128.5, 128.9, 129.1, 134.9, 135.3, 135.4, 135.8, 136.4, 136.5, 139.9 (s und d; Olefin und Aromaten C).
IR (KBr): 3010, 2995, 2965, 2950, 2920 (CH), 1635 (C=C).
MS (96eV): m/e=326 (59%), 221 (100%), 129 (45%), 105 (31%).

$C_{25}H_{26}$ (326.5) Ber. C 91.97 H 8.03
Gef. C 91.97 H 8.02

1,3-Bis(m-methylphenyl)-2-m-methylbenzyl-1-propen 167
Analoge Umsetzung von 173 ergab 167 als farblose Flüssigkeit in 63% Ausbeute.
Sdp. 180-183°C/0.05 Torr

^{1}H NMR (CCl_4): δ=2.33 (s; 9 H, 3 CH_3), 3.30, 3.50 (2s; 4 H, 2 CH_2), 6.47 (s; 1 H, =CH), 6.80-7.30 (m; 12 H, Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=21.4 (q; 3 CH_3), 36.0, 43.3 (2t; 2 CH_2), 104.1, 139.5, 137.8, 137.6, 129.9, 129.5, 129.4, 128.8, 128.2, 128.1, 126.8, 126.7, 126.2, 125.7, 125.3 (s und d; Olefin und Aromaten C).
IR (Film): 3040, 3000, 2965, 2950, 2935 (CH).
MS (70eV): m/e=326 (51%), 311 (6%), 221 (100%), 129 (72%).

$C_{25}H_{26}$ (326.5) Ber. C 91.97 H 8.03
Gef. C 91.98 H 8.19

2-Benzylidenindan 168 wurde nach Lit.240 in 90% Ausbeute hergestellt.
Smp. 46°C (Lit.[240] 48°C9.

Dibenzylketon-phenylimin 194 wurde nach Lit. 262 in 55% Ausbeute synthetisiert.
Sdp. 180-185°C/0.25 Torr (Lit.[262] 175-176°C/0.1 Torr).

1,4-Diphenyl-2-buten 197
Zu 4.7 g (0.39 mol Mg-Späne in 50 ml Ether tropft man 56 g (0.36 mol) Brombenzol in 100 ml Ether. Anschließend gibt man während 2 h 25 g (0.2 mol) cis-1,4-Dichlor-2-buten in 50 ml Ether mit einer katalytischen Menge CuCl zu. Nach Rühren über Nacht gießt man auf Eis, extrahiert mehrmals mit Ether und trocknet über $CaCl_2$. Destillation ergab neben großen Mengen Biphenyl 6.3 g (17%) eines 4:1 Gemisches aus cis- und trans-197 mit Sdp. 135-140°C/1 Torr. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-Daten mit Lit. 265.

1,4-Diphenyl-2-butin 199
Analoge Umsetzung mit 25 g 1,4-Dichlor-2-butin ergab 4.9 g (13%) 199.
Sdp. 130-145°C/0.4-1.2 Torr (Lit.[272] 185-188°C/13 Torr).

2. Umsetzungen mit BuLi/KOtAm

Die Darstellung von KOtAm und die Metallierungs-Eliminierungsreaktion ist in Lit. 78 ausführlich beschrieben. Die Produkte wurden mit den in Tab. 24 angegebenen Bedingungen getrennt.

Tab. 24 Trennungsmethoden der Produkte der Metallierungs-Eliminierungsreaktion

Produkte	Methode	Säule	Temperatur	Lösungsmittel
9	GLC	b	130°C	
17	HPLC	Zorbax Sil		PE
25 (n=1)	GLC	a	120°C	
n=2	GLC	b	120°C	
n=3	GLC	a	130°C	
n=4	GLC	a	135°C	
43-46	GLC	c	80°C	
59	HPLC	Zorbax ODS		MeOH

a) Ucon LB-500X 5m 3/8"
b) 5% Carbowax 20 M auf Kieselgur (45-70 mesh) 3 m 10 mm
c) 9% DEGS auf Chromosorb A (45-60 mesh) 5 m 10 mm

Benzocyclohepta-1,3-dien 25 (n=3)
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.8-2.1 (m; 2 H, C-CH_2-C), 2.2-2.5 (m; 2 H, =C-CH_2), 2.7-3.1 (m; 2 H, Ar-CH_2), 5.85 (dt; 1 H, =CH, ^{3}J=12Hz, ^{3}J=4Hz), 6.40 (dt; 1 H, =CH, ^{3}J=12Hz, ^{4}J=2Hz).

Benzocyclohepta-1,4-dien 25 (n=3)
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=2.2-2.5 (m; 2 H, =C-CH_2), 2.7-3.1 (m; 2 H, Ar-CH_2), 3.3-3.5 (m; 2 H, Ar-CH_2-C=), 5.6 (m; 2 H, =CH).

2,5-Bis(p-isopropylphenyl)hexan 59

Fp. 53-55°C

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.15 (d; 6 H, 2 CH_3, ^3J=6Hz), 1.25 (d; 12 H, 4 CH_3, ^3J=6Hz), 1.35-1.45 (m; 4 H, 2 CH_2, ^3J=4Hz), 2.2-3.1 (2m; 4 H, 4 CH), 7.0 (s; 8 H, Aromaten H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=22.3, 22.5 (2q; CH_3), 24.1 (q; CH_3), 33.6 (d; CH), 36.2, 36.6 (2t; CH_2), 39.6 (d; CH), 126.1, 126.7 (2d; C ortho, C ortho'), 144.8, 144.9 (2s; C ipso), 145.9 (s; C ipso').

IR (Film): 3050,3030, 3010, 2985, 2970, 2940 (CH).

MS (96eV): m/e=322 (100%), 307 (5%), 279 (15%).

$C_{24}H_{34}$ (322.5) Ber. C 89.4 H 10.6
Gef. C 89.0 H 10.8

2,5-Bis(m-isopropylphenyl)hexan) 59

Fp. 48-50°C

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.15 (d; 6 H, 2 CH_3, ^3J=6Hz), 1.25 (d; 12 H, 4 CH_3, ^3J=6Hz), 1.35-1.55 (m; 4 H, 2 CH_2, ^3J=4Hz), 2.3-3.2 (2m; 4 H, 4 CH), 6.8-7.35 (m; 8 H, Aromaten H).

IR (Film): 3010, 2970, 2955, 2930 (CH).

MS (96eV): m/e=322 (40%), 320 (15%), 147 (100%).

$C_{24}H_{34}$ (322.5) Ber. C 89.4 H 10.6
Gef. C 89.4 H 10.3

3,3',5,5'-Tetraethylbiphenyl 19b

330 mg des Diens 15 (1.5 mmol) wurden in 25 ml Hexan mit 24 mmol BuLi/KOtAm 24 h bei RT gerührt und 22 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurden bei -40°C 6.2 ml (100 mmol) CH_3I zugetropft. Nach weiteren 6 h bei RT wurde das überschüssige CH_3I im Wasserstrahlvakuum abgezogen, Hexan und H_2O zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit H_2O gewaschen. HPLC-Trennung mit Zorbax ODS/MeOH ergab 355 mg (90%) 19b. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-Daten mit Lit. 105-108.

3,3',5,5'-Tetra-(trimethylsilylmethyl)biphenyl 19c

Analoge Umsetzung wie 19b und Zugabe von 12.7 ml (100 mmol) Trimethylsilylchlorid ergab nach dem Aufarbeiten und HPLC-Trennung mit Zorbax ODS/MeOH 450 mg (68%) 19c.

Fp. 84-86°C

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=0.00 (s; 36 H, $SiCH_3$), 2.05 (s; 8 H, CH_2), 6.45 (m; 2 H, 4,4'-Aromaten H), 6.85 (m; 4 H, 2,2',6,6'-Aromaten H).

IR (KBr): 3010, 2960, 2925, 2880, (CH).

MS (70eV): m/e=498 (100%), 483 (13%), 430 (78%), 410 (53%), 358 (47%), 344 (34%).

$C_{28}H_{50}Si_4$ (499.05) Ber. C 65.08 H 9.56
Gef. C 65.63 H 9.68

2,5-Dimethyl-2,5-di(para-isopropylphenyl)hexan 62

1.13 ml (6 mmol) p-Diisopropylbenzol wurde mit 18 mmol BuLi/KOtAm 24 h bei RT gerührt und 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Kühlen auf -60°C wurde mit 100 ml THF versetzt und 2 ml (30 mmol) CH_3I, in 20 ml THF gelöst, zugetropft. Nach langsamen Aufwärmen auf RT wurde die organische Phase abgetrennt und zweimal mit H_2O gewaschen. HPLC-Trennung mit Zorbax Sil/PE ergab 630 mg (60%) der Verbindung 62.

Fp. 101-103°C

^{1}H-NMR (CCl_4): δ =1.30 (d; 12 H, 4 CH_3, ^3J=8Hz), 1.20 (s; 12 H, 4 CH_3), 1.33 (s; 4 H, 2 CH_2), 2.85 (sept; 2 H, 2 CH, ^3J=8Hz), 7.05 (s; 8 H, Aromaten H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ =24.0, 29.1 (2q; CH_3), 33.4 (d; CH), 37.0 (s; C-CH_3), 38.7 (t; CH_2), 125.6, 125.8 (2d; C ortho, C ortho'), 145.3, 146.5 (2s; C ipso, C ipso').

IR (KBr): 3080, 3040, 3000, 2980, 2970, 2955, 2930 (CH).

MS (70eV): m/e=350 (78%), 335 (10%),161 (100%).

$C_{26}H_{38}$ (350.6) Ber. C 89.07 H 10.92
Gef. C 89.24 H 11.04

3. Kristallzüchtung von Organolithiumverbindungen

Die Darstellung der lithiumorganischen Kristalle, welche auch für die Röntgenstrukturanalysen verwendet wurden, ist am Beispiel von 2-(α-Lithiobenzyl)-3-lithio-1,3-diphenyl-1-propen•2TMEDA 175 $2(Li^+ \cdot TMEDA)$ gezeigt

1.7 g (6 mmol) 165 wurden in 10 ml Hexan gelöst und mit 1.8 ml (12 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend wurden 7.5 ml (12 mmol) BuLi zugegeben. Sofort bildete sich eine orange Färbung, welche sich innerhalb von wenigen Minuten in tiefrot umwandelt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Soweit nicht anders angegeben wurden die übrigen Organolithiumverbindungen nach dieser Methode dargestellt. Zum Nachweis der Dianionen wurde jeweils ein Teil dieser Kristalle in Ether gelöst und mit D_2O versetzt. Die Etherphase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet.

1,3-Dilithio-dibenzylketon•2TMEDA 190 $2(Li^+ \cdot TMEDA)$

4.2 g (20mmol) Dibenzylketon in 50 ml n-Hexan wurden mit 3 ml (20 mmol) TMEDA und 160 mg (20 mmol) LiH versetzt, 2 Tage bei RT gerührt und anschließend 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung in der Glove-Box filtriert, und mit weiteren 3 ml (20 mmol) TMEDA und 12.5 ml (20 mmol) BuLi versetzt. Sofort entstand ein roter Niederschlag des Dilithiumsalzes, welcher abfiltriert und teilweise aus Ether umkristallisiert wurde.

Pentalendilithiumsalz 36 $2(Li^+ \cdot TMEDA)$

Ungefähr 1 ml des Pyrolysats von Cyclooctatetraen, welches zu etwa 30% das Dihydropentalen 54 enthielt, wurde in 100 ml Hexan gelöst und mit 20 mmol BuLi/TMEDA versetzt. Sofort bildete sich ein weißer Niederschlag von 36•$2(Li^+ \cdot TMEDA)$, welcher abfiltriert und zweimal mit Pentan gewaschen wurde. Für die ESR-Messungen des Radikalanions 37 wurde ein Teil dieser Substanz unter N_2 in ein ESR-Rohr gebracht und mit THF versetzt (bzw. Lösungsmittel aus Tab. 6).

Um Einkristalle des Dilithiumsalzes zu erhalten, wurde etwa 1 ml des obigen Pyrolysats in 50 ml trockenem DME gelöst und mit 20 ml Buli versetzt. Kühlen auf -30°C ergab nach 3 Tagen weiße Nadeln, welche zweimal mit DME gewaschen und für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

Bei der Aufarbeitung von 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-2-buten 196 2(Li^+·TMEDA) und 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-2-butin 200 2(Li^+·TMEDA) mit H_2O bzw. D_2O entstanden neben der Ausgangsverbindung auch Isomere. Im Falle von 196 entstand neben 61% der Ausgangsverbindung 197 mit cis-Konfiguration ein 2:1 Gemisch (31%) der Verbindungen cis- und trans-1,4-Diphenyl-1-buten 198. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten mit Lit. 265-270.
200 2(Li^+·TMEDA) ergab neben 199 (27%), 1,4-Diphenyl-1,3-butadien 202 (9%) und 1,4-Diphenyl-1,2-butadien 201 (64%).
201: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ=3.35 (dd; 2 H, CH_2, ^3J=8Hz, ^5J=2.5Hz), 5.70 (dt; 1 H, ^3J=8Hz, ^4J=3Hz), 6.10 (dt; 1 H, ^4J=3Hz, ^5J=2.5Hz), 7.30 (s; 10 H, Aromaten H).
IR (Film): 1940 (C=C=C).

4. Zubereiten der NMR- und ESR-Proben

Die NMR-Röhrchen (^{1}H- und ^{13}C) wurden in durchbohrte Gummistopfen eingepaßt und mit Hilfe eines Stickstoffaufsatzes evakuiert und ausgeheizt. Ein Teil der lithiumorganischen Kristalle wurde in der Glove-Box in die so vorbereiteten NMR-Röhrchen gegeben, auf -100°C gekühlt und unter Ar mit d_8-THF/TMS versetzt. Nach Verschließen der Proben wurden die Röhrchen aus Gummistopfen und Stickstoffaufsatz entfernt.

Ein Teil der heterogenen Reaktionsmischungen mit BuLi/KOtAm wurde nach dem Kochen unter Rückfluß mittels einer Spritze in ein N_2-gespültes ESR-Rohr gebracht. Nach Abkühlen auf -78°C wurden 0.1-0.2 ml trockenes entgastes THF zugegeben (bzw. die im Text angegebenen Lösungsmittel) und die Probe mittels eines schwachen N_2-Stroms, der durch die Lösung blubberte vermischt.

5. Abfangreaktionen von Lithiumverbindungen

Abfangreaktionen der Dianionenkristalle mit Elektrophilen sind am Beispiel von
2-Benzyl-1,3-diphenyl-1,3-trimethylsilyl-1-propen 175b gezeigt.
Die aus 568 mg (2 mmol) 165 erhaltenen Kristalle von 175 2(Li^+ TMEDA) wurden in THF (bzw. angegebenen Lösungsmittel) gelöst und 1 ml (8 mmol) Trimethylsilylchlorid in 20 ml THF bei -10°C bis zur Entfärbung der roten Lösung zugetropft. Das überschüssige Trimethylsilylchlorid wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen und die Lösung mit H_2O hydrolisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit H_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Trennung mit HPLC (Zorbax ODs/MeOH) ergab 835 mg 175b (89%).
Fp. 66-67°C
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=0.27 (s; 9 H, $SiCH_3$), -0.30 (s; 9 H, $SiCH_3$), 0.03 (s; 9 H, $SiCH_3$), 0.09 (s; 9 H, $SiCH_3$), 3.15 (s; 1 H, CH), 3.35 (s; 1H, CH), 3.85 (s; 1 H, CH), 3.95 (s; 1 H, CH), 6.55 (s; 2 H, CH), 6.70-7.50 (m; 30 H, Aromaten H).
IR (KBr): 3050-2820 (CH), 1620 (C=C).
MS (70eV): m/e=428 (80%), 413 (9%), 355 (31%), 340 (48%), 249 (100%).

$C_{28}H_{36}Si_2$ (428.8) Ber. C 78.44 H 8.46
Gef. C 78.68 H 8.70

trans-1,2-Diphenyl-3-benzyliden-cyclopropan 175c
Fp. 108-110°C (aus Ether)
^{1}H NMR (CCl_4): δ 2.70, 2.90 (2 dd; 2 H, CH, ^{3}J=6Hz, ^{4}J=3Hz), 7.05-7.80 (m; 16 H, =CH und Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=32.0, 34.4 (2 d; CH), 122.1 (d; CH), 130.9 (s; =C), 136.6, 139.8, 141.0 (3 s; C ipso), 126.1, 126.2, 126.4, 127.2 127.3, 128.6 (d; Aromaten C).
IR (KBr): 3080, 3060, 3030, 2980, 2920 (CH).
MS (70eV): m/e=191 (100%), 282 (69%).

$C_{22}H_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43
Gef. C 93.49 H 6.74

1,4-Dibenzyliden-2,3,5,6-tetraphenyl-cyclohexan 175d

Trennung mit HPLC Zorbax Sil/PE (Isomerengemisch)

Fp. 194-198°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=4.35, 4.50, 4.60, 4.66, 4.80, 4.95 (m mit Kopplungen bis 2Hz, 4 H), 5.95, 6.15, 6.30, (m mit Kopplungen bis 2 Hz, 2 H), 6.66-7.35 (m; 30 H, Aromaten H).

IR (KBr): 3080,3050, 3020 (CH), 1590, 1490 (Aromatengerüst).

MS (70eV): m/e=564 (100%), 565 (47%), 473 (9%), 384 (14%).

$C_{44}H_{36}$ (564.8) Ber. C 93.57 H 6.43
Gef. C 93.35 H 6.22

2.4-Diphenyl-3-benzyliden-pentan 175e

Sdp. 260-265°C/0.06 Torr

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.15, 1.20, 1.50, 1.55 (4 d; 12 H, 4 CH_3, ^{3}J=7Hz), 3.40 (2 q überlagert; 2 H, CH, ^{3}J=7Hz), 4.40 (q; 2 H, CH, ^{3}J=7Hz), 6.50-7.40 (m; 32 H, Olefin und Aromaten H).

IR (Film): 3090, 3060, 3030, 2970, 2940, 2905, 2880 (CH), 1640 (C=C).

MS (70eV): m/e=312 (42%), 207 (100%).

$C_{24}H_{24}$ (312.5) Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.20 H 7.55

1,3-Diphenyl-2-benzyl-4-methyl-4-ol-4-sila-1-penten 175f

Sdp. 210-215°C/0.1 Torr

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=-0.06, 0.06 (2 s; 6 H, $SiCH_3$), 1.96 (s; 1 H, OH), 2.66 (s; 1 H, CH), 3.33, 3.76 (2 d; 2 H, CH_2, ^{2}J=15Hz), 6.93 (s; 1 H, =CH), 7.13, 7.60 (2s; 15 H, Aromaten H).

^{1}H-NMR (CCl_4): δ=-0.1, 0.03 (2s; 6 H, $SiCH_3$), 3.40, 3.63 (2 d; 2 H, CH_2, ^{2}J=15Hz), restliche Signale dieses Isomeres verdeckt.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-0.5 (q; $SiCH_3$), 38.3 (t; CH_2), 45.7 (d; CH), 125.3, 126.1, 126.4, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 128.9, 129.7, 129.8, 138.1, 139.5, 140.9, 141.1 (s und d; olefin und Aromaten C).

IR (Film): 3590, 3380 (OH), 3030, 3000, 2930, 2880 (CH), 1640 (C=C).

MS (70eV): m/e=358 (52%), 340 (4%), 284 (53%), 193 (100%).

$C_{[illegible]}H_{26}SiO$ (358.6) Ber. C 80.40 H 7.31
Gef. C 79.76 H 7.15

1-Benzyliden-2.6-diphenyl-cyclohexan 175g

Sdp. 250°C Badtemperatur/0.1 Torr
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.6-2.7 (m; 6 H, 3 CH_2), 3.6, 4.45 (2 m; 2 H, 2 CH), 5.95 (s; 1 H, =CH), 7.0-7.7 (m; 15 H, Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=22.0, 30.6, 34.6 (3 t; 3 CH_2), 40.8, 47.0 (2 d; 2 CH), 125.7, 126.1, 126.3, 126.5, 127.6, 128.0, 128.2, 128.6, 128.8, 138.0, 142.3, 143.1, 147.7 (s und d; Olefin und Aromaten C).
IR (Film): 3080, 3060, 3020, 2940, 2860 (CH), 1640 (C=C).
MS (70eV): m/e=324 (100%), 233 (45%), 193 (88%).

$C_{25}H_{24}$ (324.5) Ber. C 92.54 H 7.46
Gef. C 92.11 H 7.04

3.5-Diphenyl-4-benzyliden-2,6-dithiaheptan 175h

Fp. 86-88 °C
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.95 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.55, 5.30 (2 s; 2 H, 2 CH), 7.0-7.6 (m; 16 H, =CH und Aromaten H).
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=1.57 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.40, 5.20 (2 s; 2 H, 2 CH), 7.0-7.6 (m; 16 H, =CH und Aromaten H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=15.3, 16.2 (2 q; SCH_3), 51.5, 51.9 (2 d; CH), 140.9, 140.6, 137.4, 136.9, 131.4, 128.7, 128.5, 128.3, 127.9, 127.7, 127.1, 126.9, 126.3 (s und d; Olefin und Aromaten C).
IR (KBr): 3060, 3030, 2970, 2960 (CH).
MS (70eV): m/e=376 (100%9, 328 (72%), 137 (86%).

$C_{24}H_{24}S_2$ (376.6) Ber. C 76.55 H 6.42
Gef. C 76.21 H 6.10

2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-di-p-tolyl-4-p-toluiden-2,6-disilahepten 181b

Sdp. 220-240°C/o.1 Torr Kurzwegdestillation
^{1}H-NMR (CCl_4): δ=-1.00, -0.95, 0.00, 0.15 (4 s; 18 H, 6 $SiCH_3$), 2.10, 2.17, 2.33, 2.40 (4 s; 12 H, 4 CH_3), 3.10, 3.30, 3.80, 3.90 (4 s; 4 H, CH), 6.45 (s; 1 H, =CH), 6.66-7.33 (m; 12 H, Aromaten H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-1.7, -0.7, -0.4 (3 q; $SiCH_3$), 20.8, 21.2 (2 q; CH_3), 41.4, 41.7, 42.3, 44.5 (4 d; CH), 127.5, 127.6, 127.8 128.0, 128.6, 129.0, 130.3, 132.7, 133.7, 134.0, 134.7, 135.5, 136.5, 137.1, 137.9, 138.6, 143.8, 144.2 (Olefin und Aromaten C).
IR (Film): 3080, 3040, 3020, 2970, 2950, 2920, 2890, 2860 (CH).
MS (96eV): m/e=470 (29%), 397 (48%), 383 (17%), 323 (55%), 73 (100%).

$C_{31}H_{42}Si_2$ (470.9)	Ber. C 79.08	H 9.00
	Gef. C 78.81	H 8.74

H. Literaturverzeichnis

1) B.J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford 1974.
2) "Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie," Bd. 13-I, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
3) M. Schlosser, Polare Organometalle, Springer Verlag, Berlin 1973.
4) J.C. Stowell, Carbanions in Organic Synthesis, Wiley Interscience, New York 1979.
5) G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, 3. Aufl., Bd. 1, S. 1-42, Methuen, London 1967.
6) J.P.Oliver, Adv. Organomet. Chem. 15, 235 (1977).
7) R.B. Bates und C.A. Ogle, Carbanion Chemistry, Springer Verlag, Berlin 1983.
8) "Annual Surveys", E.M. Kaiser, J. Organomet. Chem. 227, 1 (1982).
9 W. Schlenk und J. Holtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 262 (1917).
10) S.P. Pattermann, I.L. Karle und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970).
11) J.J. Brooks, W. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, [illegible] (1970).
12) J.J. Brooks, W. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7346 (1970).
13) J.J. Brooks und G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1970).
14) P.v.R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A.J. Kos, T. Clark und G.W. Spitznagel, J.C.S. Chem. Comm. 882 (1981).
15) L.Andrews, J. Chem. Phys. 47, 4834 (1967).
16) L. Andrews und T.G. Carver, J. Phys. Chem. 72, 1743 (1968).
17) H.L. Lewis und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 92, 4664 (1970).
18) J.F. Mc Garrity und C.A. Ogle, Privatmitteilung.
19) H. Dietrich, Acta Cryst. 16, 681 (1963).
20) E. Weiss und G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).

21) E. Weiss und E.A.C. Lucken, J. Organomet. Chem. 2, 197 (1964).
22) J. Berkowitz, D.A. Bafuß und T.L. Brown, J. Phys. Chem. 65, 1380 (1961).
23) M.Y. Darensbourg, B.Y. Kimura, G.E. Hartwell und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 92, 1236 (1970).
24) G.E. Hartwell und T.L. Brown, Inorg. Chem. 5, 1257 (1966).
25) H. Gilman und J.W. Morton, Org. React. 8, 258 (1954).
26) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965.
27) M.D. Rausch und D.J. Ciappenelli, J. Organomet. Chem. 10, 127 (1967).
28) A.W. Langer, Trans. New York Acad. Sci. 28, 741 (1965).
29) B. Schubert und E. Weiss, Angew. Chem. 95, 499 (1983).
30) B. Schubert und E. Weiss, Chem. Ber. 116, 3212 (1983).
31) M. Walczak und G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 98, 5531 (1976).
32) P.E. Pfeffer und L.S. Silbert, J. Org. Chem. 35, 262 (1970).
33) L.D. McKeever und R. Waack, J. Organomet. Chem. 17, 142 (1969).
34) K. Oshima, K. Shimoji, H. Takahashi, H. Yamoto und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 95, 2694 (1973).
35) G.G. Eberhardt und W.A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).
36) E.J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).
37) H. Gilman und F.J. Webb, J. Am. Chem. Soc. 62, 987 (1940).
38) H. Gilman und F.J. Webb, J. Am. Chem. Soc. 71, 4062 (1949).
39) J.F. Biellmann und J.B. Ducep, Tetrahedron Lett. 54, 5629 (1968).
40) C.G. Screttas und J.F. Eastham, J. Am. Chem. Soc. 87, 3276 (1965).
41) V.M. Sergutin, N.G. Antonov, V.N. Zgonik und K.K. Kalninsh, J. Organomet. Chem. 145, 265 (1978).
42) R.P. Quirk und D.E. Kester, J. Organomet. Chem. 127, 111 (1977).
43) P.D. Bartlett, C.V. Goebel und W.P. Weber, J. Am. Chem. Soc. 91, 7425 (1969).

44) M.W. Rathke und D.F. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 95, 3050 (1973).
45) R.A. Olofson und C.M. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 95, 581 (1973).
46) H.J.E. Loewenthal und S. Schatzmiller, J. Chem. Soc. Perkin I, 944 (1976).
47) L. Lochmann, J. Pospisil und D. Lim, Tetrahedron Lett. 2, 257 (1966).
48) M. Schlosser, unveröffentlicht.
49) M. Schlosser, J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967).
50) W.J. Trepka, J.A. Favre und R.J. Sonnenfeld, J. Organomet. Chem. 55, 221 (1973).
51) R. Lehmann und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 25, 745 (1984).
52) M. Schlosser und Sven Strunk, Tetrahedron Lett. 25, 741 (1984).
53) G. Wittig, Quart. Reviews 20, 191 (1966).
54) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966).
55) C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan J.C.S. Chem. Comm. 827 (1983).
56) J. Hartmann und M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
57) N.S. Mills, J. Am. Chem. Soc. 103, 1263 (1981).
58) J.J. Bahl, R.B. Bates, W.A. Beavers und N.S. Mills, J. Org. Chem. 41, 1620 (1976).
59) M. Schlosser und J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973).
60) M. Schlosser, J. Hartmann und V. David, Helv. Chim. Acta 57, 1567 (1974).
61) L. Lochmann und D. Lim, J. Organomet. Chem. 28, 153 (1971).
62) R.A. Finnegan und H.W. Kutta, J. Org. Chem. 30, 4138 (1965).
63) W.H. Glaze, J. Lim und E.G. Felton, J. Org. Chem. 31, 2643 (1966).
64) H. Gilman und A.L. Jacoby, J. Org. Chem. 3, 108 (1938).
65) K. Ziegler und H. Zeiser, Annalen 485, 174 (1031).
66) K. Ziegler und H. Zeiser, Chem. Ber. 63, 1847 (1930).

67) R.D. Bach, K.W. Blair und C.L. Willis, J. Organomet. Chem. 77, 31 (1974).
68) M.T. Reetz und F. Eibach, Liebigs Ann. Chem. 1598 (1978).
69) M.T. Reetz und F. Eibach, Angew. Chem. 90, 4, 285 (1978).
70) M.T. Reetz und W. Stephan, Liebigs Ann. Chem. 533 (1980).
71) M.T. Reetz, W. Stephan und W.F. Maier, Synth. Commun. 10, 867 (1980).
72) M.T. Reetz und W. Stephan, Angew. Chem. 89, 46 (1977).
73) M.T. Reetz und W. Stephan, Tetrahedron Lett. 31, 2693 (1977).
74) M.T. Reetz und W. Stephan, J. Chem. Research 44 (1981).
75) Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 5901 (1977).
76) T. Clark und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm. 798 (1976).
77) D. Wilhelm, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
78) D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl und P.v.R. Schleyer, Chem. Ber. 116, 751 (1983).
79) D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm. 211 (1983).
80) R.B. Bates und C.A. Ogle, J. Org. Chem. 47, 3949 (1982).
81) M.B. Eleveld und H. Hogeveen, Tetrahedron Lett. 25, 785 (1984).
82) A.G. Davies, J.R.M. Giles und J. Lusztyk, J.C.S. Perkin II 747 (1981).
83) K. Koumaglo und T.H. Chan, Tetrahedron Lett. 25, 717 (1984).
84) D. Enders und H. Lotter, Angew. Chem. 93, 831 (1981).
85) U. Schöllkopf, H.-H. Hausberg, M. Segal, U. Reiter, I. Hoppe, W. Saenger und K. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 439 (1981).
86) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. groth und K.-O. Westphalen, Liebigs Ann. Chem. 696 (1981).
87) W. Neugebauer, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J. Organomet. Chem. 228, 107 (1982).
88) W.E. Rhine, J.H. Davis und G. Stucky, J. Organomet. Chem. 134, 139 (1977).

89) M. Walczak und G.D. Stucky, J. Organomet. Chem. 97, 313 (1975).

90) S.K. Arora, R.B. Bates, W.A. Beavers und R.S. Cutler, J. Am. Chem. Soc. 97, 6271 (1975).

91) W.E. Rhine, J. Davis und G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 97, 2079 (1975).

92) M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, J.C.S. Chem. Comm. 14 (1982).

93) G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm.

94) W.G. Town und R.W.H. Small, Acta Cryst. (B) 29, 1950 (1973).

95) B. Beagley und R.W.H. Small, Acta Cryst. 17, 783 (1964).

96) M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977). Li-Parametrisierung: W. Thiel und T. Clark, unveröff.

97) analog Organikum, VEB-Verlag 15. Aufl. S.398, Berlin 1976.

98) D. Lenoir, Synthesis 553 (1976).

99) R. Criegee, E. Vogel und H. Höger, Chem. Ber. 85, 144 (1952).

100) R.Y. Levina, V.R. Skvarchenko und O.Y. Okhlobystin, Z. obsc. Chim. 25, 1466 (1955).

101) J.P. Devlin, J.S. McKennis, C. Thornton und J.C. Moore, J. Phys. Chem. 86, 2613 (1982).

102) E. Barnett und C. Lawrence, J. Chem. Soc. 1104 (1935).

103) D.S. Greidinger und D. Ginsburg, J. Org. Chem. 26, 2633 (1961).

104) A. Mandelbaum und M. Cais, J. Org. Chem. 22, 1406 (1957).

105) H. Hasegawa, M. Imanari und K. Ishizu, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1153 (1972).

106) K. Ishizu, K. Mukai, H. Hasegawa, K. Kubo, H. Nishiguchi und Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2808 (1969).

107) K. Ishizu, Y. Iniui, K. Mukai, H. Shikata und H. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3956 (1970).

108) K. Ishizu, H. Hasegawa, H. Chikaki, Y. Nishiguchi und Y. Deguchi, Kogyo Kagaku Zasshi 68, 1522 (1965).

109) J. Blum, D. Milstein und Y. Sasson, J. Org. Chem. 35, 3233 (1970).

110) G. Kortüm und H. Maier, Z. Phys. Chem. 7, 207 (1956).
111) K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
112) L.A. Paquette, G.D. Ewing und S.G. Traynor, J. Am. Chem. Soc. 98, 279 (1976).
113) L.A. Paquette, G.D. Ewing, S.G. Traynor und J.M. Gardlik, J. Am. Chem. Soc. 99, 6115 (1977).
114) V.R. Sandel, B. Belinky, T. Stefaniak und D. Kreil, J. Org. Chem. 40, 2116 (1975).
115) K. Müllen, J. Oth, H. Engels und E. Vogel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 229 (1979).
116) W. Huber, K. Müllen und O. Wennerström, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 624 (1980).
117) R.B. Bates, B.A. Hess Jr., C.A. Ogle und L.J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 93, 5052 (1981).
118) A. Minsky, A.Y. Meyer und M. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc. 104, 2475 (1982).
119) D.H. O'Brien und D.L. Breeden, J. Am. Chem. Soc. 103, 3237 (1981).
120) Privatmitteilung E.-U. Würthwein
121) E.A. Braude und J.A. Coles, J. Chem. Soc. 2014 (1950).
122) C. Le Vanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, U.T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G.A. Candela und R.L. Collins, J. Am. Chem. Soc. 98, 3181 (1976).
123) P.R. Sharp, K.N. Raymond, J.C. Smart und R.J. McKinney, J. Am. Chem. Soc. 103, 753 (1981).
124) W. von E. Doering, Theoretical Organic Chemistry, The Kekule'Symposium, Butterworths, London 1959.
125) P.A. Plattner, Helv. chim. Acta 27, 801 (1944).
126) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Ann. 619, 10 (1958).
127) T.J. Katz und M. Rosenberger, J. Am. Chem. Soc. 84, 865 (1962).
128) E.D. Weil, K.J. Smith und R.J. Gruber, J. Org. Chem. 31, 1669 (1966).
129) E.J. Corey und E. Block, J. Org. Chem. 34, 1233 (1969).

130) S. Uemura, S Fukuzawa, K. Tashimitsu und M. Okano, J. Org. Chem. 48, 270 (1983).
131) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
132) S.-I. Murahashi, K. Okumura, T. Kubota und I. Moritani, Tetrahedron Lett. 42, 4197 (1973).
133) M.S. Baird und C.B. Reese, Tetrahedron Lett. 33, 2895 (1976).
134) T.J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960).
135) R.D. Allendoerfer und P.H. Rieger, J. Am. Chem. Soc. 87, 2336 (1965).
136) A. Carrington und P.F. Todd, Mol. Phys. 8, 299 (1964).
137) G.I. Fray und R.G. Saxton, The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives, Cambridge 1978.
138) R.B. Bates und D.A. McCombs, Tetrahedron Lett. 26, 977 (1969).
139) V.P. Yurev, A.V. Kochin, I.M. Salmagareeva, G.A. Koshernikova, V.I. Kleiner und G.A. Tolstikov, Izv. Akad. Navk. SSSR, Sev. Khim. 2553 (1974) (Chem. Abstr. 82, 72550v 1975).
140) A. Roedig, G. Bonse und R. Helm, Chem. Ber. 106, 2156 (1973).
141) H. Hogeveen und C.J. Gaasbeek, Rec. Trav. Chim. 89, 1079 (1970).
142) P.A. Christensen, Y.Y. Huang, A. Meesters und T.S. Sorensen, Can. J. Chem. 52, 3424 (1974).
143) J.M. Bollinger und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 91, 3380 (1969).
144) G.A. Olah, J.S. Staral und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 98, 1267 (1976).
145) J. Chandrasekhar, J.G. Andrade und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103, 5609 (1981).
146) T. Clark, C. Rohde und P.v.R. Schleyer, Organometallics 2, 1344 (1983).
147) T. Clark, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley und J.A. Pople, J. Organomet. Chem. 150, 1 (1978).
148) G. Boche, K. Buckl, D. Martens und D.R. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 1135 (1980).

149) L.A. Paquette, R.K. Russel und R.E. Wingard Jr., Tetrahedron Lett. 30, 1713 (1973).

150) L.A. Paquette, S.V. Ley, R.H. Meisinger, R.K. Russel und M. Oku, J. Am. Chem. Soc. 96, 5806 (1974).

151) M.J. Goldstein, T.T. Wenzel, G. Whittaker und S.F. Yates, J. Am. Chem. Soc. 104, 2669 (1982). Privatmitteilung.

152) Dr. P. Garratt University College London möchte ich herzlich für seine Diskussionsbeiträge danken

153) R.W. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 99, 1461 (1977).

154) P. Fürderer, F. Gerson, M. Rabinovitz und I. Willner, Helv. Chim. Acta 61, 2974, 2981 (1978).

154a G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963).

155) M. Jones Jr. und L.O. Schwab, J. Am. Chem. Soc. 90, 6549 (1968).

156) J.H. Sharp und M.C.R. Symons, in 'Ions and Ion Pairs in Organic Reactions' Kap. 5, Wiley-Interscience, New York 1972.

157) S. Alexandratos, A. Streitwieser und H.F. Schefer, J. Am. Chem. Soc. 98, 7959 (1976).

158) E.D. Jemmis und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 104, 4781 (1982).

159) P. Jutzi, G. Schlüter, C. Krüger und S. Pohl, Angew. Chem. 95, 1015 (1983).

160) M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt und A.H. White, J. Organomet. Chem. 262, 271 (1984).

161) A.R. Buick, T.J. Kemp und T.J. Stone, J. Phys. Chem. 74, 3439 (1970).

162) D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer und A.E. Bey, J. Org. Chem. 30, 4096 (1965).

163) D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 23, 4077 (1982).

164) K. Takahashi, M. Takaki und R. Asami, J. Phys. Chem. 75, 1062 (1971).

165) F. Eisenlohr und L. Schulz, Chem. Ber. 57, 1808 (1924).

166) C.D. Broaddus, J. Org. Chem. 35, 10 (1970).

167) J. Klein und A. Medlik-Balan, J. Am. Chem. Soc. 99, 1473 (1977).

168) J.G. Smith und D.J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 99, 5045 (1977).

169) J.E. Mulvaney, Z.G. Gardlund, S.L. Gardlund und D.J. Newton, J. Am. Chem. Soc. 88, 476 (1966).

170) J.E. Mulvaney und L.J. Carr, J. Org. Chem. 33, 3286 (1968).

171) D.Y. Curtin und R.P. Quirk, Tetrahedron 24, 5791 (1968).

172) J.E. Mulvaney und D.J. Newton, J. Org. Chem. 34, 1936 (1969).

173) H.M. Walborsky und P. Ronman, J. Org. Chem. 43, 731 (1978).

174) W. Neugebauer, T. Clark und P.v.R. Schleyer, Chem. Ber. 116, 3283 (1983).

175) T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel und P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4, 294 (1983).

176) R. West und P.C. Jones, J. Am. Chem. Soc. 90, 2656 (1968).

177) J. Klein, Tetrahedron, 39, 2733 (1983).

178) J. Klein, A. Medlik und A.Y. Meyer, Tetrahedron 32, 51 (1976).

179) G.W.H. Cheeseman und S.G. Greenberg, J. Organomet. Chem. 166, 139 (1979).

180) K. Fukui, 'Theory of Orientation and Stereoselection', Vol. 2, Springer Verlag, Berlin 1975.

181) U. Schubert, W. Neugebauer und P.v.R. Schleyer, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1184 (1982).

182) A. Streitwieser Jr. und J.T. Swanson, J. Am. Chem. Soc. 105, 2502 (1983).

183) P.v.R. Schleyer, Pure & Appl. Chem. 55, 355 (1983) 56, 151 (1984).

184) D. Wilhelm, T. Clark, J.L. Courtneidge und A.G. Davies, J.C.S. Chem. Comm. 213 (1982).

185) R. Chang und C.S. Johnson Jr., J. Chem. Phys. 41, 3272 (1964).

186) C.S. Johnson Jr. und R. Chang, J. Chem. Phys. 43, 3183 (1964).

187) N.M. Atherson, F. Gerson und J.N. Oakwell, J. Chem. Soc. (A) 109 (1966).

188) J.J. Bahl, R.B. Bates, W.A. Beavers und C.R. Launer, J. Am. Chem. Soc. 99, 6126 (1977).

189) J.F. Garst und R.S. Cole, J. Am. Chem. Soc. 84, 4352 (1962).

190) J.F. Garst, E.R. Zabolotny und R.S. Cole, J. Am. Chem. Soc. 86, 2257 (1964).

191) J.F. Garst und E.R. Zabolotny, J. Am. Chem. Soc. 87, 495 (1965).

192) R.C. Roberts und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 87, 5542 (1965).

193) A. Cserhegyi, J. Chaudhuri, E. Franta, J. Grodzinski und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 89, 7129 (1967).

194) D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, K. Buckl und G. Boche, Chem. Ber. 116, 1669 (1983).

195) M.J.S. Dewar und H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100, 58 (1978).

196) M.J.S. Dewar, M.L. McKee und H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100, 3607 (1978).

197) M.J.S. Dewar und M.L. McKee, J. Am. Chem. Soc. 99, 5231 (1977).

198) D.R. Armstrong, P.G. Perkins und J.J.P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton 828 (1973).

199) Y. Apeloig, T. Clark, A.J. Kos, E.D. Jemmis und P.v.R. Schleyer, Israel J. Chem. 20, 43 (1980).

200) A.J. Kos, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, R. Gleiter und V. Fischbach, J. Am. Chem. Soc. 103, 4996 (1981).

201) E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, J. Organomet. Chem. 154, 327 (1978).

202) A.J. Kos, D. Poppinger und P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 21, 2151 (1980).

203) P.v.R. Schleyer und A.J. Kos, J.C.S. Chem. Comm. 448 (1982).

204) G.W. Shriver, J. Klein, D. Kost und A. Streitwieser Jr., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 3922 (1982).

205) P.v.R. Schleyer , A.J. Kos und E.J. Kaufmann, J. Am. Chem. Soc. 105, 7617 (1983).

206) G. Boche und H. Etzrodt, Tetrahedron Lett. 24, 5477 (1983).

206a L. Brandsma, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. eingereicht.

207) W.E. Paget, K. Smith, M.G. Hutchings und G.E. Martin, J. Chem. Research 30 (1983).

208) N.L. Bauld und M.S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 89, 5417 (1967).

209) D. Wilhelm, unveröffentlicht

210) Eine Zusammenfassung der cyclischen Aromatizität siehe: R.C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 101, 1722 (1979).

211) A.S. Shawali, C. Parkányi und W.C. Herndon, J. Org. Chem. 47, 734 (1982).

212) E. Hückel, Z. Physik. 70, 204 (1931).

213) E. Huckel, Z. Physik. 76, 628 (1932).

214) E. Heilbronner und P.A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer Verlag, Berlin 1966.

215) R.B. Bates, B.A. Hess Jr., C.A. Ogle und L.J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 103, 5052 (1981).

216) A.A. Morton, F.D. Marsh und R.D. Coombs, J. Am. Chem. Soc. 72, 3785 (1950).

217) J. Klein und A. Medlik, J.C.S. Chem. Comm. 275 (1973).

218) P. Gund, J. Chem. Ed. 49, 100 (1972).

219) N.F. Phelan und M. Orchin, J. Chem. Ed. 45, 633 (1968).

220) T. Clark, unveröffentlicht

221) W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. 463, 98 (1928).

222) H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm. eingereicht.

223) J.S. McKennis, L. Brenner, J.R. Schweiger und R. Pettit, J.C.S. Chem. Comm. 365 (1972).

224) W.M. Macintyre und M.S. Werkema, J. Chem. Phys. 40, 3563 (1964).

225) P.J. Garatt und R. Zahler, J. Am. Chem. Soc. 100, 7753 (1978).

226) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch und W. Thiel, Angew. Chem. 94, 141 (1982), Angew. Chem. Suppl. 345 - 354 (1982).

227) G.A. Olah und J.S. Staral, J. Am. Chem. Soc. 98, 6290 (1976).

228) K. Krogh-Jespersen, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople und D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 100, 4301 (1981).

229) J. Chandrasekhar, K. Krogh-Jespersen und P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem. 2, 356 (1981).

230) K. Schotz, T. Clark, H. Schaller und P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem. 49, 733 (1984).

231) J. Klein, A. Medlik-Balan, A.Y. Meyer und M. Chorev, Tetrahedron 32, 1839 (1976).

232) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch und W. Thiel, Angew. Chem. 94, 142 (1982).

233) A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 102, 7928 (1980).

234) D.H. O'Brien, A.J. Hart und C.R. Russell, J. Am. Chem. Soc. 97, 4410 (1975).

235) H. Günther, 'NMR-Spektroskopie' Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

236) G.L. Larson und D. Hernańdez, Tetrahedron Lett. 23, 1035 (1982).

237) N. Campbell, W. Anderson und J. Gilmore, J. Org. Chem. 819 (1940).

238) E.J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).

239) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1065).

240) N. Campbell und H.G. Heller, J. Chem. Soc. 3006 (1962).

241) V.R. Sandel, S.V. McKinley und H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 90, 495 (1968).

242) A.J. Hart, D.H. O'Brien und C.R. Russel, J. Organomet. Chem. 72, C19 (1974).

243) G. Fraenkel, J.G. Russel und Y.-H. Chen, J. Am. Chem. Soc. 95, 3208 (1973).

244) S. Bywater und D.J. Worsfold, J. Organomet. Chem. 33, 273 (1971).

245) H.H. Freedman, V.R. Sandel und B.P. Thill, J. Am. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).

246) J.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman und M.J.A. deBie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974).

247) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D.R. Schneider und H.-U. Wagner, Chem. Ber. 112, 2961 (1979).

248) D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 24, 3985 (1093).

249) T. Clark, C. Rohde und P.v.R. Schleyer, Organometallics 2, 1344 (1983).

250) J.W.F.L. Seetz, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 22, 4855 (1981).

251) M. Dräger und G. Gattow, Angew. Chem. 80, 954 (1968).

252) J.B. Lambert und S.M. Wharry, J.C.S. Chem. Comm. 172 (1978).

253) J.B. Lambert und S.M. Wharry, J. Am. Chem. Soc. 104, 5857 (1982).

254) L.J. Chiochetto, D.E. Bergbreiter und M. Newcomb, J. Org. Chem. 42, 2948 (1977).

255) L.Weiler, J. Am. Chem. Soc. 92, 6702 (1970).

256) H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall und N.P. Peet, J. Org. Chem. 38, 514 (1973).

257) G.B. Trimitsis, J.M. Hinkley, R. TenBrink, M. Poli, G. Gustafson, J. Erdman und D. Rop, J. Am. Chem. Soc. 99, 4838 (1977).

258) J.P.Bays, J. Org. Chem. 43, 38 (1978) und weitere Zitate.

259) C.J. Pouchert, 'The Aldrich Library of Infrared Spectra' Aldrich Chemical Company Inc. USA 1970 S. 627.

260) H.O. House und B.M. Trost, J. Org. Chem. 30, 2502 (1965).

261) L.Lochmann, R.L. De und J. Trekoval, J.Organomet. Chem. 156, 307 (1978).

262) H. Ahlbrecht und G. Papke, Tetrahedron 30, 2571 (9174).

263) R. Knorr, A. Weiß, P. Löw und E. Räpple, Chem. Ber. 113, 2462 (1980).

264) R. Knorr und P. Löw, J. Am. Chem. Soc. 102, 3241 (9180).

265) I. Blum und Y. Becker, J.C.S. Perkin II, 982 (1972).

266) C.L. Bumgardner und H. Iwerks, J. Am. Chem. Soc. 88, 5518 (1966).

267) G. Descotes, P. Chevalier und D. Sinov, Synthesis 354 (1974).
268) R. Baker, R.C. Cookson und A.D. Saunders, J.C.S. Perkin II 1809 (1976).
269) H.J. Reich, F. Chow und S.K. Shah, J. Am. Chem. Soc. 101, 6638 (1979).
270) J.B. Lambert, H.W. Mark und E.S. Magyar, J. Am. Chem. Soc. 99, 3059 (1977).
271) J.C. Chippendale, P.S. Gill und E. Warhurst, Trans. Farad. Soc. 63, 1088 (1967).
272) G. Dupont, R. Dulou und G. Lefebvre, Bull. soc. chim. 653 (1954).
273) T. Clark, D. Wilhelm und P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 23, 3547 (1982).
274) P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 76, University of York, England und Louvain, Belgien 1976.
275) J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Keck und H. Flack, X-RAY 76, Technical Report TR 446, Computer Science Center, University of Maryland 1976.
276) W. Setzer und P.v.R. Schleyer, Adv. Organomet. Chem. im Druck.
277) R. Amstutz, W.B. Schweizer, D. Seebach und J.D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 64, 2617 (1981).
278) D. Seebach, R. Amstutz und J.D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 64, 2622 (1981).
279) V.W. Bhagwat, H. Manohar und N.S. Poonia, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 16, 373 (1980).
280) B. Cetinkaya, I. Grümrükcü, M.F. Lappert, J.L. Atwood und R. Shakir, J. Am. Chem. Soc. 102, 2086 (1980).
281) W. Thiel und T. Clark, unveröffentlicht.
282) T.J. Lynch, M. Newcomb, D.E. Bergbreiter und M.B. Hall, J. Org. Chem. 45, 5005 (1980).
283) A.J.Kos und P.v.R. Schleyer, Angew. Chemie eingereicht.
284) W.E. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 97, 737 (1975).
285) P.v.R. Schleyer, A.J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decker, H. Etzrodt, H. Dietrich und W. Mahdi, J.C.S. Chem. Comm. eingereicht.

286) A.J. Kos, P. Stein und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm. eingereicht.

287) H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. eingereicht.

288) J.J. Brooks und G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1972).

289) D. Thoenes und E. Weiss, Chem. Ber. 111, 3157 (1978).

290) W. Neugebauer, H. Dietrich und P.v.R. Schleyer, unveröffentlicht.

291) A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, Privatmitteilung.

292) G.W. Klumpp, P.J.A. Geurink, A.L. Spek und J.M. Duisenberg, J.C.S. Chem. Comm. 814 (1983).

293) H. Schmidbauer, A. Schier und U. Schubert, Chem. Ber. 116, 1938 (1983).

294) H. Hope und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. 105, 5320 (1983).

295) G. Wedler und M. Brenk, Z. Phys. Chem. 119, 225 (1980).

296) Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka und S. Teranishi, J. of Catalysis, 74, 173 (1982).

297) W. Thiel, QCPE, Programm Nr. 353 (1978).

298) P. Bischof, QCPE, Programm Nr. 383 (1979).

299) W. Thiel, P. Weiner und J. Stewart, QCPE, Programm Nr. 428 (1982).

300) J. Stewart, QCPE, Programm Nr. 455 (1983).

301) Y. Beppu, QCPE, Programm Nr. 370 (1970); modifiziert von B. Tidor.

I. Anhang

1. Publikationen

a) "Vinyl Cations. Comparison of Gas-Phase Thermodynamic and Solvolysis Data with ab Initio MO Calculations"
von H. Mayr, R. Schneider, D. Wilhelm und P.v.R. Schleyer
J. Org. Chem. 46, 5336 (1981).

b) "The Metallation-Elimination Reaction II: Monocyclic Anions and Polyanions"
von D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl und P.v.R. Schleyer
Chem. Ber. 116, 751 (1983).

c) "Y vs. Cyclic Delocalization in Small Ring Dications and Dianions: The Dominance of Charge Repulsion over Hückel Aromaticity"
von T. Clark, D. Wilhelm und P.v.R. Schleyer
Tetrahedron Lett. 23, 3547 (1982).

d) "Polymethylenbiphenyl Polyanions by Metallation-Elimination"
von D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer
Tetrahedron Lett. 23, 4077 (1982).

e) "Das Tribenzylidenmethan-Dianion"
von D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, K. Buckl und G. Boche
Chem. Ber. 116, 1669 (1983).

f) "Radical Anions Reactions in n-Butyl-lithium-Potassium-t-Pentyl Oxide Mixtures"
von D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer
J.C.S. Chem. Comm. 211 (1983).

g) "Carbon-Metal Bond Homolysis in 1,2-Dimetallo-organic Compounds"
von D. Wilhelm, T. Clark, J.L. Courtneidge und A.G. Davies
J.C.S. Chem. Comm. 213 (1983).

h) "Mechanism of Hydroboration in Ether Solvents. A Model ab initio Study"
von T. Clark, D. Wilhelm und P.v.R. Schleyer
J.C.S. Chem. Comm. 606 (1983).

i) "The Stereochemistry of the Dibenzylidene-Ethylene Dianion"
von D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer
Tetrahedron Lett. 24, 3985 (1983).

k) "Reactions of Polyanions Derived from Alkylbenzenes"
von D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, J.L. Courtneidge und A.G. Davies
J. Am. Chem. Soc. 106, 361 (1984).

l) "Ring Opening of a Bicyclo(3.3.0)octadienediyl Dianion"
von D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer und A.G. Davies
J.C.S. Chem. Comm. 558 (1984).

m) "Y-Conjugated Dianions: A Comparison Between the 1,1-Dibenzylethylene and Diphenylacetone-Derived Dianions"
von D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer
Perkin Trans. II 915 (1984).

n) "The Electron Spin Resonance Spectrum of the Biphenyl Radical Cation"
von J.L. Courtneidge, A.G. Davies, T. Clark und D. Wilhelm
Perkin Trans II 1197 (1984).

o) "The Pentalene Radical Anion"
von D. Wilhelm, J.L. Courtneidge, T. Clark und A.G. Davies
J.C.S. Chem. Comm. 810 (1984).

p) "The Influence of Carbanion Orbital Orientation and Charge Distribution on the Structures of Polylithium Compounds"
von P.v.R. Schleyer, A.J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decker, H. Etzrodt, H. Dietrich und W. Mahdi
J.C.S. Chem. Comm. im Druck.

q) "Die Röntgenstruktur eines Y-konjugierten Dienolat-Dilithium-Salzes: 1,3-Dilithiodibenzylketon"
von H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark und P.v.R. Schleyer
Angew. Chem. im Druck.

r) "The Nature of the Counterion in BuLi/KOR-Mixtures"
von D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, J.L. Courtneidge und A.G. Davies
J. Organomet. Chem. im Druck.

s) "Tribenzylidenemethane Di(lithium-TMEDA): The First X-Ray Structure of a Y-Conjugated Trimethylenemethane Dianion Derivative"
von D. Wilhelm, H. Dietrich, T. Clark, W. Mahdi, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer
J. Am. Chem. Soc. im Druck.

t) "Double Lithium Bridging: The Structure of 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-*cis*-2-butene"
von D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Clark, H. Dietrich und W. Mahdi
J. Organomet. Chem. eingereicht.

u) "On the Nature of the "Cycloheptatrienyl Trianion": The Decisive Importance of Counterion Stabilization in Polymetallated "Carbanions" Systems"
von P.v.R. Schleyer, D. Wilhelm und T. Clark
J. Organomet. Chem. eingereicht.

2. Röntgenstrukturdaten

3. MNDO-Endgeometrien

Kopien von 1-3 sind auf Anfrage erhältlich.

Lebenslauf

Name:	Dieter Wilhelm
Geboren:	28. Januar 1954 in Bamberg
Eltern:	Ludwig Wilhelm und Kunigunda Wilhelm, geb. Kraus
Schulbildung:	1960 - 1964 Volksschule Kirchehrenbach 1964 - 1973 Gymnasium Forchheim Abschluß: Abitur
Wehrdienst:	Juli 1973 - September 1974
Studium:	WS 1974/75 Beginn des Jurastudiums an der Universität Erlangen-Nürnberg WS 1976/77 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Erlangen-Nürnberg Diplomchemiker-Vorprüfung: Januar 1979 Diplomchemiker-Hauptprüfung: Februar 1981 Diplomarbeit: März 1981 - Februar 1982 bei Prof. Dr. P.v.R. Schleyer Dissertation: seit März 1982 bei Prof. Dr. P.v.R. Schleyer Forschungsaufenthalte in University College London: September - November 1982 (British Council Bursary) September - Oktober 1983 (NATO Travel Grant) Von April 1981 - März 1982 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) beschäftigt

COPY PRINT
8520 Erlangen Marquardsenstr. 21